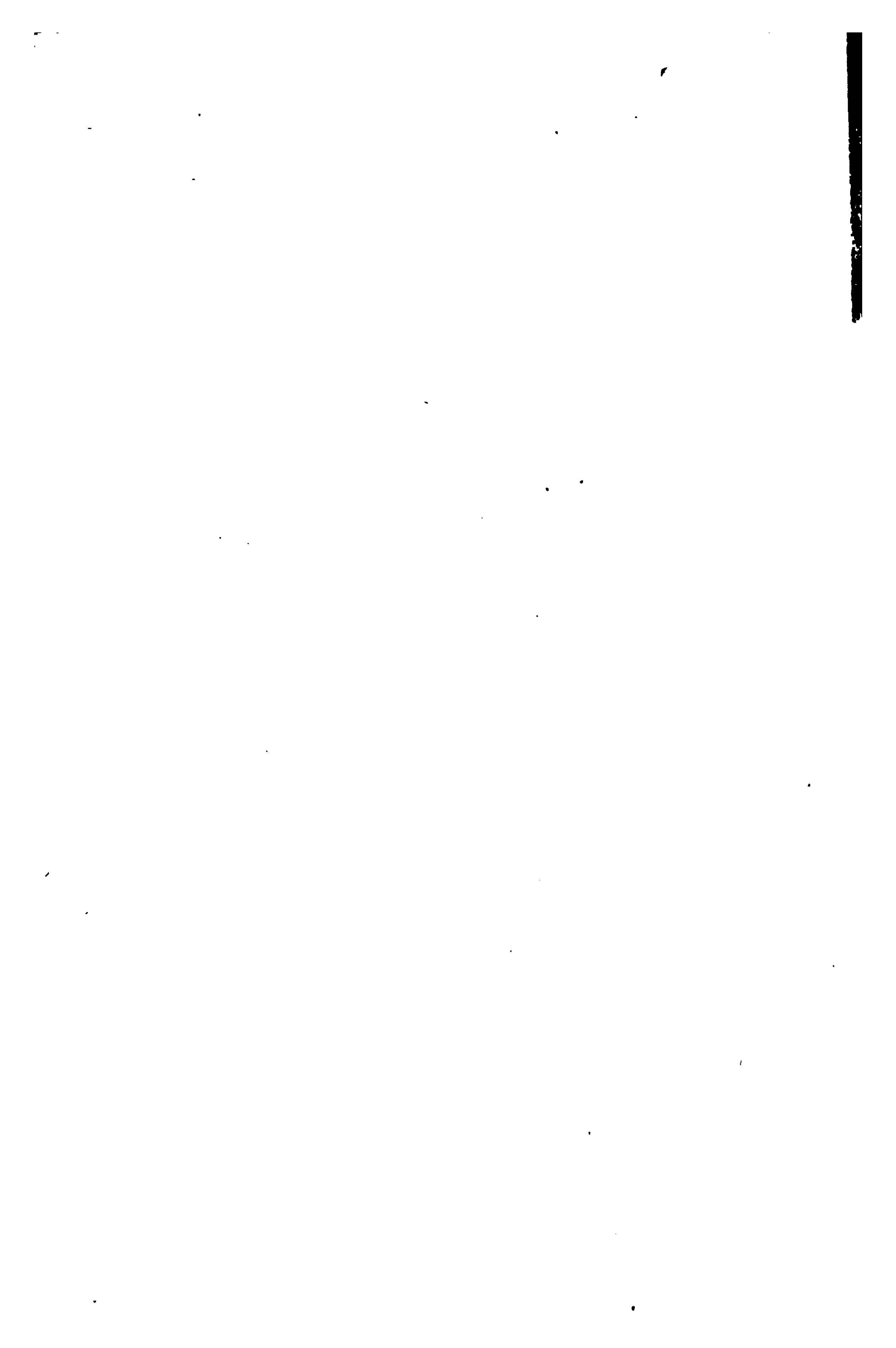
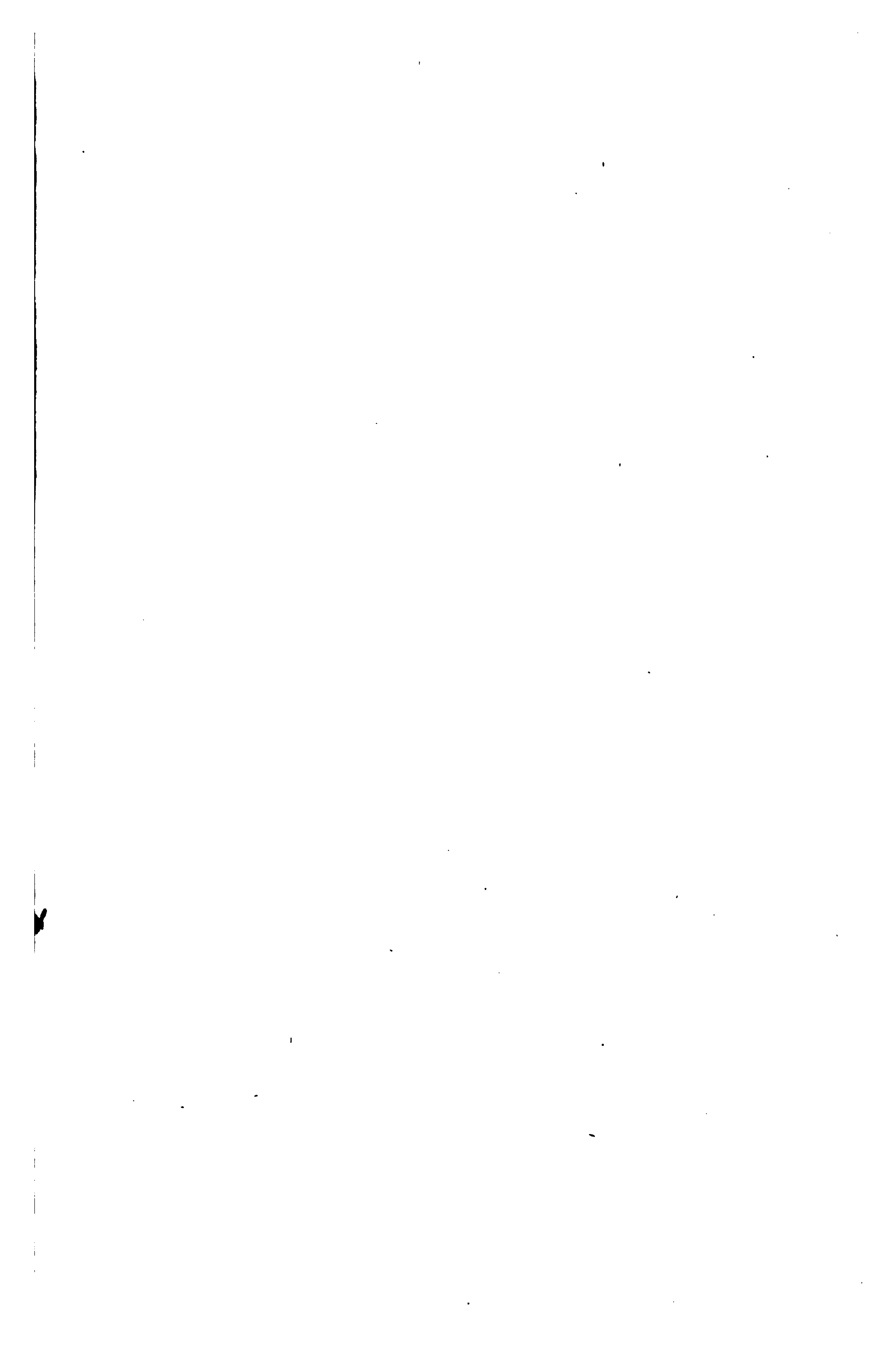




Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Neue Folge der von A. Hilger † begründeten „Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel etc.". und der „Forschungs-Berichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc."

Organ der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker

und unter deren Mitwirkung

herausgegeben von

Dr. K. v. Buchka,
Professor u. Geh. Oberregierungsrat, Vortragender Rat im Reichsschatzamt Berlin.

Dr. J. König,
Geh. Regierungsrat, Professor an der Universität, Vorsteher der Versuchsstation Münster i. W.

Dr. A. Bömer,
Professor, Privatdozent an der Universität, Abteil.-Vorsteher der Versuchsstation Münster i. W.

1907. Vierzehnter Band.

Juli bis Dezember 1907.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1907.



Druck der kgl. Universitätsdruckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Inhaltsverzeichnis.

Originalmitteilungen.

* bedeutet „Mit Abbildungen“.

Referate.

Ständige Referenten: Dr. A. Behre-Chemnitz; Dr. P. Buttenberg-Hamburg; Prof. Dr. J. Brand-München; Dr. J. J. van Eck-Leiden; Dr. A. Hasterlik-München; Dr. C. Mai-München; Dr. W. Mecklenburg-Berlin; Dr. M. Müller-Berlin; Prof. Dr. C. A. Neufeld-München; Dr. A. Oelker-Berlin; Dr. J. Rammul-Moskau; Prof. Dr. H. Röttger-Würzburg; Dr. W. Roth-Coethen; Dr. A. Scholl-Münster i. W.; P. Sollied-Bergen (Norwegen); Dr. G. Sonntag-Berlin; Dr. A. Spieckermann-Münster i. W.; Dr. J. Tillmans-Frankfurt a. M.; Prof. Dr. H. Will-München.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.
(S. 342—352, 520—525, 692—695.)

Ernährungslehre.

(S. 484—488.)

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

(S. 220—227, 525—531, 651—654, 695—698.)

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchungsmethoden.
(S. 414-417.)

Forense Chemie.
(S. 227—229, 581—585.)

Butter, Speisefette und Öle.

(S. 229—231, 531—539, 708—715, 758—763.)

Mehle und Backwaren.

(S. 231—234, 417—422, 715—720.)

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.
(S. 304–306, 654–659.)

Honig.

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.
(S. 422—426.)

Wurzelgewächse, Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.
(S. 306—308.)

Gewürze.
(S. 238–240.)

Kaffee, Kakao, Tee.
(S. 235–238, 659–662.)

Tabak.

Gärungserscheinungen.

Wein.

(S. 426—430, 662—664.)

Bier.

(S. 366—378.)

Spirituosen und Essig.
(S. 240—243, 720—727.)

Alkoholfreie Getränke.
(S. 764—765.)

Konservierungsmittel.
(S. 310—313.)

Zubereitung der Nahrungsmittel. — Nahrungsmittelkontrolle. — Verschiedenes.
(S. 430—431.)

Trink- und Gebrauchswasser.

(S. 539—547, 727—732.)

Abwasser.

(S. 432—437, 664—667.)

Luft.

(S. 765.)

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

(S. 494—498, 667—671.)

Ätherische Öle.

(S. 671—674.)

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Literatur.

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Druckfehler-Berichtigung.

Außer den Berichtigungen auf S. 444, 612 und 756 sind noch folgende nachzutragen:

S. 379 Zeile 9 von unten lies 9,83 % statt 9,82.
„ 380 „ 3 „ oben „ vielfach statt viefach.
„ „ „ 7 „ unten „ 25 statt 35.
„ 410 „ 14 „ oben „ 58 statt 56.
„ 457 „ 1 „ unten „ werden statt wurden.
„ 476 „ 6 „ „ „ genauen statt genaue.
„ 586 „ 14 und 15 von oben lies mit Ammoniumpersulfat und Wasser statt und Ammoniumpersulfats und Wassers.
„ 588 „ 19 von unten lies Tijdschr. v. veeartsenyk. statt Tydschr. v. veearkenyk.
„ 676 „ 28 „ oben „ in der statt der.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 1 und 2. 15. Juli 1907. 14. Band.

Sechste Jahresversammlung

der

Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker

in **Frankfurt a. M.**

am 10. und 11. Mai 1907.

Die 6. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker fand am 10. und 11. Mai 1907 unter dem Vorsitze von Professor Dr. L. Medicus-Würzburg im Palmengarten zu Frankfurt a. M. statt.

Vertreten waren: Das Reichsamt des Innern und das Kaiserliche Gesundheitsamt durch Regierungsrat Dr. Beck-Berlin, das Reichsschatzamt durch Geh. Oberregierungsrat Professor Dr. von Buchka-Berlin, das Kgl. Preußische Ministerium der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten durch Geh. Medizinalrat Dr. Abel-Berlin, das Kgl. Bayerische Staatsministerium des Innern durch Bezirksamtmann Huber-München, das Kgl. Württembergische Staatsministerium des Innern durch Regierungsrat Dr. Spindler-Stuttgart, das Großh. Badische Staatsministerium des Innern durch Medizinalrat Ziegler und Professor Rupp-Karlsruhe, das Herzogl. Braunschweig-Lüneburgische Staatsministerium durch Geh. Medizinalrat Professor Dr. Beckurts-Braunschweig, das Polizeipräsidium Berlin durch Professor Dr. Juckenack-Berlin, das Polizeipräsidium Frankfurt a. M. durch Dr. Willeke-Frankfurt a. M., die Stadt Frankfurt a. M. durch Stadtarzt Dr. Koenig-Frankfurt a. M., die wissenschaftlichen Institute von Frankfurt a. M. durch Geh. Medizinalrat Professor Dr. Ehrlich-Frankfurt a. M., der Schweizerische Verein analytischer Chemiker durch Kantonschemiker A. Schmid-Frauenfeld, der Verein Deutscher Chemiker und sein Bezirksverein Frankfurt a. M. durch Professor Dr. Becker-Frankfurt a. M., der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands und die Vereinigung öffentlicher analytischer Chemiker Sachsens durch Dr. Popp-Frankfurt a. M.

Von Mitgliedern waren zugegen:

Dr. Alfa-Mainz,
Dr. Amthor-Straßburg,
Dr. Arnold-München,
Dr. Baier-Berlin,
Dr. Baumann-Recklinghausen,
Dr. Beckurts-Braunschweig,
Dr. Behre-Chemnitz,
Dr. Beythien-Dresden,
Dr Bömer-Münster i. W.,
Dr. von Buchka-Berlin,
Dr. Bujard-Stuttgart,
Dr. Buttenberg-Hamburg,
Dr. Cantzler-Mannheim,
Dr. Farnsteiner-Hamburg,
Dr. Fischer-Bentheim,
Dr. F. Fresenius-Frankfurt a. M.,
Dr. W. Fresenius-Wiesbaden,
Dr. Fritzmann-Frankfurt a. M.,
Dr. Gemoll-Mannheim,

Dr. Grosse-Bohle-Cöln a. Rh., Dr. Grossmann-Ruhrort, Dr. Grünhut, Wiesbaden, Dr. Günther-Gießen, Dr. Haedrich-Colmar, Dr. Halenke-Speyer, Dr. Hass-Ludwigshafen, Dr. Haupt-Bautzen, Dr. Härtel-Leipzig, Dr. Heckmann-Elberfeld, Dr. von der Heide-Geisenheim, Dr. Hoffmann-Remscheid, B. Hünnemeier-Frankfurt a. M., Dr. Isernhagen-Kiel, Dr. Juckenack-Berlin, Dr. Kappeller-Magdeburg, Dr. Klavehn-Rheydt, Dr. Köster-Frankfurt a. O., Dr. Krause-Frankfurt a. M., Dr. Krug-Speyer, Dr. Künnmann-Vohwinkel, Dr. Lehnkering-Duisburg, Dr. Litterscheid-Hamm i. W. Dr. Looss-Augustenberg, Dr. Lührig-Breslau, Dr. Mai-München, Dr. Mayrhofer-Mainz, Dr. Medicus-Würzburg. Dr. Möslinger-Neustadt a. H. Dr. Nattermann-M.-Gladbach, Dr. Neuhoff-Dortmund, Dr. Peters-Braunschweig, Dr. Peters-Worms, Dr. Petri-Frankfurt a. M., Dr. Plücker-Solingen, Dr. Popp-Frankfurt a. M., Dr. Preu-Witten a. Ruhr, Dr. von Raumer-Erlangen, Dr. Reinsch-Altona, Dr. Röhrig-Leipzig, Dr. Röttger-Würzburg, G. Rupp-Karlsruhe, Dr. Rüdiger-Homburg v. d. H. H. Schlegel-Nürnberg, Dr. Schulze-Erlangen, Dr. Schumacher-Aachen, Dr. Schwarz-Hannover, Dr. Sendtner-München, Dr. Spaeth-Erlangen, Dr. Spieß-Frankfurt a. M., Dr. Spindler-Stuttgart, Dr. Stadlinger-Erlangen, Dr. Stood-Barmen, Dr. Süss-Dresden, Dr. Thomae-Gießen, Dr. Thoms-Berlin. Dr. Tillmans-Frankfurt a. M., Dr. Uhl-Offenbach a. M., Dr. Unger-Schönbaum, Dr. Warmbrunn-Frankfurt a. M., Dr. Weigmann-Kiel, Dr. Weis-Frankfurt a. M., Dr. Wiedmann-Regensburg, Dr. Willeke-Frankfurt a. M., Dr. Witte-Merseburg, Dr. Wolff-Wetzlar, L. Wolfrum-Bremen,

Als Gäste waren anwesend die Herren:

Geh. Medizinalrat Dr. Abel-Berlin, Dr. Baragiola-Zürich, Regierungsrat Dr. Beck-Berlin. Professor Dr. Becker-Frankfurt a. M., Dr. Böhme-Cöln a. Rh., Professor Dr. Dragendorff-Frankfurt a. M., Geh. Medizinalrat Professor Dr. Ehrlich-Frankfurt a. M., Pastor Fleischmann-Sondershausen, Professor Dr. Freund-Frankfurt a. M., P. Hänel-Dresden, Bezirksamtmann Huber-München, Max Kässmodel-Leipzig, Stadtarzt Dr. Koenig-Frankfurt a. M., Expositus Kratzer-Frauensattling, Dr. Mayer-Landau, Syndikus Orlopp-Detmold, Professor Dr. Petersen-Frankfurt a. M., Pilgram-Dinkelsbühl, Professor Dr. Pohle-Frankfurt a. M., Schaeffer-Lübeck, Kantonschemiker A. Schmid-Frauenfeld, Wätzel-Freiburg i. B., Medizinalrat Ziegler-Karlsruhe, Amtsgerichtssekretär Zimmermann-Freiburg i. B. E. Zinkeisen-Hamburg.

I. Sitzung.

Freitag, den 10. Mai 1907.

Der Vorsitzende eröffnet um 9 1/4 Uhr die 1. Sitzung und heißt die Anwesenden namens des geschäftsführenden Ausschusses aufs herzlichste willkommen.

Regierungsrat Dr. Beck-Berlin begrüßt die Versammlung im Namen des Herrn Staatssekretärs des Innern, der seine besten Wünsche für den erfolgreichen Verlauf der Beratungen entbieten läßt. Der hohen Wertschätzung und dem großen Interesse, deren sich die Tätigkeit der Freien Vereinigung bei der Reichsverwaltung erfreue, habe er dadurch Ausdruck gegeben, daß er auch in diesem Jahre das Kaiserliche Gesundheitsamt mit seiner Vertretung beauftragt habe. Der Präsident des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, Herr Geh. Oberregierungsrat Bumm, bedauere sehr, am persönlichen Erscheinen verhindert zu sein. Sein Bedauern sei um so größer, als ihm die im Vorjahre auf der Versammlung in Nürnberg verlebten schönen Stunden noch in lebhafter Erinnerung seien. Er spricht die Hoffnung auf ein ferneres ersprießliches Zusammenwirken der Freien Vereinigung mit dem Kaiserlichen Gesundheitsamte.

Geh. Oberregierungsrat Professor Dr. von Buchka-Berlin dankt im Namen des Herrn Staatssekretärs des Reichsschatzamtes für dessen Einladung zur Versammlung und betont die verschiedenen Berührungspunkte, die zwischen der Reichsfinanzverwaltung und der Freien Vereinigung bestehen. Er erinnere nur an den Nachweis von denaturiertem Branntwein und die Untersuchung der Speisefette, Fragen, die ohne die Mitwirkung des Nahrungsmittelchemikers nicht zu erledigen seien. Es zeige sich, daß die Tätigkeit des Nahrungsmittelchemikers um so weniger entbehrlich sei, je länger der Zolltarif in Kraft ist. Er hoffe, daß die Freie Vereinigung auch künftighin der Reichsfinanzverwaltung in dieser Hinsicht zur Seite stehen werde.

Geh. Medizinalrat Dr. Abel-Berlin begrüßt die Versammlung im Namen des Kgl. Preußischen Herrn Ministers der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten. Er betont das lebhafte Interesse, das der Herr Minister an den Verhältnissen des Nahrungsmittelverkehres nehme in voller Würdigung der Bedeutung, die eine Versorgung mit guten, gesunden Nahrungsmitteln für die Volksernährung habe. Dies Interesse zeige sich u. a. in der zurzeit im preußischen Staate in erfreulicher Entwickelung begriffenen Ausgestaltung der Nahrungsmittelkontrolle. Die Überwachung des Nahrungsmittelverkehrs könne aber nur Erfolg haben, wenn sie mit allem wissenschaftlichen Rüstzeug ausgestattet sei. Hier setze die Arbeit der Freien Vereinigung in dankenswerter Weise fördernd ein, indem sie helfe, neue Untersuchungsverfahren aufzufinden, wohldurchdachte Grundsätze für die Beurteilung der Nahrungsmittel aufzustellen und gegen sogenannte Handelsgebräuche, die bekanntlich leider oft Mißbräuche seien, vorzugehen. Er erhofft von den Beratungen besten Erfolg zum Nutzen des gesamten Volkswohles.

Bezirksamtmann Huber-München betont die Erkenntnis von der großen Bedeutung, die der Nahrungsmittelchemie heute zukomme. Vertreter dieser Wissenschaft seien zuerst in Bayern in staatlichen Dienst gestellt worden, deren Tätigkeit dank der wissenschaftlichen Arbeit der Beamten der Kgl. Untersuchungsanstalten über die Grenzen Bayerns hinaus Anerkennung gefunden habe. Er hebt das lebhafte Interesse hervor, das das kgl. bayerische Staatsministerium den Beratungen entgegenbringe und überbringt den Dank des Herrn Staatsministers des Innern, Exzellenz von Brettreich, für die Einladung zur Versammlung, der er besten Erfolg wünsche.

Stadtarzt Dr. Koenig-Frankfurt a. M. heißt die Anwesenden im Namen des Magistrates der Stadt Frankfurt a. M. willkommen und dankt zugleich im Namen des am Erscheinen verhinderten Herrn Oberbürgermeisters Dr. Adickes für dessen Einladung zur Versammlung. Er führt aus, daß zwischen der Gemeindeverwaltung und der Lebensmittelüberwachung ein enger Zusammenhang bestehe und daß beabsichtigt sei, in Verbindung mit der Zentralmilchküche eine fortlaufende Überwachung des Milchverkehrs zu schaffen, dem eine besondere Bedeutung zukomme. Er zweifelt nicht, daß die Bestrebungen der Freien Vereinigung eine wesentliche Förderung der Lebensmittelüberwachung bedeuten und versichert sie der größten Beachtung der Stadtverwaltung.

Dr. Willeke-Frankfurt a. M. begrüßt die Versammlung im Auftrage des Herrn Polizeipräsidenten Scherenberg von Frankfurt a. M., der lebhaften Anteil an den Beratungen nehme.

Geh. Medizinalrat Professor Dr. Ehrlich-Frankfurt a. M. heißt im Namen aller wissenschaftlichen Institute und Körperschaften von Frankfurt a. M. die Versammlung willkommen, an der teilzunehmen ihm als Mediziner eine besondere Freude sei. Er betont die wissenschaftliche Bedeutung der Nahrungsmittelchemie für die Hygiene und die Wichtigkeit der Frage einer vernünftigen, guten Ernährung. Hier setze die Aufgabe der Freien Vereinigung ein. Es seien Kennzeichen und Normen für die Beurteilung der Lebensmittel aufzustellen. Der Zusatz von Konservierungsmitteln zu Nahrungs- und Genußmitteln sei möglichst zu vermeiden; es sei durchaus nicht unbedenklich, wenn dem Organismus jahrelang die Verarbeitung fremder Stoffe zugemutet werde, namentlich auch im Hinblick auf Kranke. Die Bearbeitung solcher Fragen sei die Aufgabe, die den Nahrungsmittelchemiker mit dem Mediziner verbinde.

Kantonschemiker A. Schmid-Frauenfeld entbietet die herzlichsten Grüße des schweizerischen Vereines analytischer Chemiker, der das ganze Jahr hindurch durch die Veröffentlichungen der Freien Vereinigung mit dieser in Fühlung stehe. Durch die Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel werde stets das Verlangen geweckt, die Bekanntschaft der Mitglieder zu machen. Er überbringt eine freundliche Einladung zu der im September in Schwyz stattfindenden Versammlung des schweizerischen Vereins analytischer Chemiker.

Professor Dr. Becker-Frankfurt a. M. spricht namens des Vereins deutscher Chemiker und seines Bezirksvereins Frankfurt a. M. die besten Wünsche für den Verlauf der Versammlung aus und gedenkt der Lösung von Standesinteressenfragen durch die einmütigen Beschlüsse der gemeinsamen Kommission zur Wahrung der Standesinteressen der Chemiker. Beiden Vereinen gemeinsam sei ferner das objektive Forschen nach Wahrheit, von dem Gesundheit, Leben und Ehre zahlreicher Mitbürger abhängen.

Dr. Popp-Frankfurt a. M. dankt im Namen des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands und der Vereinigung öffentlicher analytischer Chemiker Sachsens für deren Einladung zur Versammlung, der er gedeihlichen Verlauf wünscht. Ferner heißt er im Namen des Ortsausschusses die Versammlung herzlich willkommen und gibt der Hoffnung Ausdruck, daß alle Teilnehmer nach getaner Arbeit befriedigt von Frankfurt scheiden und nach einigen Jahren einmal wieder zur Beratung daselbst zusammenkommen mögen.

Der Vorsitzende teilt mit, daß Herr Geheimrat König infolge von Mißverständnissen innerhalb des Ausschusses aus diesem ausgeschieden sei und daß sich auch der gesamte geschäftsführende Ausschuß veranlaßt gesehen habe, von seinem Amte zurückzutreten. Es ist deshalb in der 2. Sitzung die Neuwahl des gesamten Ausschusses erforderlich.

Er gibt der Versammlung ferner Kenntnis von einem Schreiben des Ehrenmitgliedes, Herrn Präsidenten a. D. Exzellenz Köhler, worin dieser sein Bedauern ausdrückt, am Erscheinen verhindert zu sein.

Dr. Sendtner übermittelt der Versammlung die besten Grüße des Ehrenmitgliedes, Herrn Direktors des Kgl. Bayerischen Verwaltungsgerichtshofes von Hörmann-München.

Der Vorsitzende gibt ferner bekannt, daß die zweite Beratung des Abschnittes „Kakao und Kakaowaren" (vergl. diese Zeitschrift 1906, **12**, 63) für das Jahr 1908 zurückgestellt werden soll.

Es folgt die zweite Beratung des Abschnittes.

„Fruchtsäfte, Marmeladen u. s. w."

Referent: Prof. Dr. **W. Fresenius**-Wiesbaden.

(Vergl. diese Zeitschrift 1906, **12**, 26.)

Der Referent schlägt vor in A 2 hinter „Nelken in kleinen Mengen als normale Bestandteile zu betrachten" einzufügen: „Bei aus dem Fruchtfleisch von Citrus-Arten hergestellten Erzeugnissen ist ein Zusatz des natürlichen Schalenaromas ohne Deklaration zulässig."

Herr P. Hänel-Dresden ist von diesem Vorschlage befriedigt und legt besonderen Wert auf die Zulässigkeit des Aromazusatzes ohne Kennzeichnung.

Der Referent bestätigt dies und empfiehlt bei den Konservierungsmitteln zuzusetzen: „Benzoe-, Bor-, Ameisen- und Flußsäure. Er gibt ferner bekannt, daß nachstehende Abänderungsvorschläge vorliegen, wozu er bemerkt, daß die aus reinen Früchten hergestellten Erzeugnisse seiner Ansicht nach unbedingt geschützt, die unter Zusatz von Stärkesirup hergestellten aber handelsfähig erhalten werden sollten.

Abänderungsvorschläge der Vereinigung beamteter Nahrungsmittelchemiker Sachsens betr. „Fruchtsäfte, Marmeladen etc."

In Punkt D „Anhaltspunkte zur Beurteilung" erscheint für Marmeladen eine Benennung der einzelnen Warengattungen dringend wünschenswert und zwar dürften folgende Forderungen berechtigt sein:

Marmeladen sind Zubereitungen, hergestellt durch Einkochen von frischen, vollwertigen Früchten und Zucker (Rohr- oder Rübenzucker).

Marmeladen einer bestimmten Fruchtart dürfen nur aus dieser Fruchtart und Zucker bestehen.

Gemischte Marmeladen müssen aus verschiedenen, aber vollwertigen Früchten und Zucker bereitet sein.

Marmeladen mit Phantasienamen, wie z. B. Kaiser-Marmelade, ferner Haushalt-Marmelade müssen den Anforderungen an „Gemischte Marmelade" entsprechen.

Mischungen aus Fruchtrückständen und Abfällen (Trestern etc.) sind als „Kunstprodukte" zu kennzeichnen.

Zusatz von gewaschenen Kernen (Himbeer-) ist, da dieselben völlig aroma- und wertlos sind, ganz auszuschließen.

Die Kennzeichnung muß nach Schrift und Inhalt so gehalten sein, daß sie jedem Käufer Aufschluß über die wahre Beschaffenheit der Ware gibt.

Zur Begründung obiger Vorschläge sei nur kurz angeführt, daß das konsumierende Publikum unter Marmeladen einer bestimmten Fruchtart nur diese Fruchtart erwartet. Die wenigsten derartigen Marmeladen waren aber bisher rein, insbesondere sind Himbeer- und Aprikosenmarmelade zum größten Teile mit Äpfeln gemischt gewesen.

Die bisherigen gemischten Marmeladen waren und sind noch meistens minderwertige Mischprodukte aus allen möglichen Fruchtabfällen mit Stärkesirup, welchen durch Zusatz von gewaschenen Kernen und Teerfarbstoff der Anschein vollwertiger Marmeladen gegeben wird.

Um den in dieser Hinsicht bestehenden Mißständen begegnen zu können, ist die Aufnahme von deutlichen Begriffserklärungen in Punkt D „Beurteilung der Fruchtsäfte, speziell der Marmeladen" dringend geboten.

Dr. Härtel-Leipzig führt dazu folgendes aus:

Begründung der Vorschläge betr. „Marmeladen" der Vereinigung beamteter Nahrungsmittelchemiker Sachsens.

Von F. Härtel.

Bei der Beratung über das Kapitel „Fruchtsäfte und Marmeladen" im Vorjahre wies ich auf die unsachgemäße Bezeichnung von Marmeladen hin und bezeichnete es als wünschenswert, wenn die Verwendung von gewaschenen Himbeerkernen bei Herstellung von Marmeladen als unzulässig bezeichnet würde.

Ich war damals in mehreren größeren Strafverfahren als Sachverständiger tätig und die hierbei gemachten Beobachtungen gaben die Veranlassung, daß die Vereinigung beamteter Nahrungsmittelchemiker Sachsens die Ihnen vorliegenden Vorschläge beschloß.

Beim Lesen von Berichten über Nahrungsmittelkontrolle findet man, daß von vielen Seiten über die schlechte Beschaffenheit vieler der im Handel befindlichen Marmeladen geklagt wird. In den angeführten Strafverfahren habe ich Gelegenheit zur Einsicht in mehrere Recept- und Fabrikationsbücher gehabt und will Ihnen nur einige Recepte, welche durch die öffentlichen Hauptverhandlungen zur allgemeinen Kenntnis gebracht wurden, mitteilen, um zu zeigen, daß bei Neuherausgabe unserer „Vereinbarungen“ die Aufnahme von präcis abgefaßten Begriffserklärungen dringend geboten ist.

Nun einzelne Recepte:

Himbeer-Marmelade, Masse.

150 Pfd. Himbeeren
50 „ Äpfel aus Kisten
60 „ Zucker
40 „ Sirup (= Stärkesirup)

Himbeer-Marmelade I.

a) 50 Pfd. Himbeeren
25 „ Äpfel
45 „ Zucker
15 „ Sirup

b) 25 Pfd. Himbeeren
23 „ alte Pfirsichmarmelade
15 „ Zucker
5 „ Sirup

Himbeer-Marmelade II.

120 Pfd. Himbeer aus Faß
75 „ Äpfel-Mark
35 „ Zucker
25 „ Sirup

Melange-Marmelade I.

200 Pfd. Apfel-Mark
110 „ Kerne
70 „ Zucker
200 „ Sirup
120 „ alte Zusätze

Melange-Marmelade II.

120 Pfd. Äpfel-Marmelade
60 „ Kerne
65 „ alte Zusätze
80 „ Sirup
30 „ Zucker

Weiter die Qualitäten „Himbeer-Marmelade“ einer anderen Firma:

1. „Himbeer extra gar. rein“ ist rein.
2. „Hochfeinste Himbeermarmelade“ enthält 75% Himbeeren und 25% Äpfel.
3. „Feinste Himbeermarmelade“ enthält 50% Himbeeren und 50% Äpfel.
4. „Himbeer-Melange-Marmelade“ enthält 25% Himbeeren und 75% Äpfel.

Den Qualitäten „Hochfeinste“, „Feinste“ und „Himbeer-Melange“ waren dann noch auf 1 Ztr. Marmelade 6 Pfd. Kerne zugesetzt und alle Mischungen, auch die zuerst eingeführten, waren kräftig künstlich gefärbt.

Ich habe noch mehr, z. T. noch schönere Rezepte, welche ich gelegentlich, sobald die zugehörigen Hauptverhandlungen stattgefunden haben, veröffentlichen werde.

Für die Ihnen vorliegenden Vorschläge spricht ferner der Umstand, daß die Marmeladen in den Haushaltungen und von Konditoren in der von uns gewünschten Weise tatsächlich bereitet werden, und daß die Konsumenten unter den angeführten Bezeichnungen auch nur Waren von der angegebenen Beschaffenheit erwarten.

Als besonders wichtig bezeichne ich die Forderung, daß Marmeladen einer bestimmten Fruchtart auch nur diese Fruchtart enthalten dürfen, und daß bei Zusätzen anderer Früchte die Bezeichnung „Gemischte Marmelade“ einzutreten hat. Hauptsächlich habe ich hier den Verschnitt von Marmeladen besserer Früchte, wie Erdbeeren, Aprikosen, Himbeeren mit Äpfeln im Auge. Eine Marmelade z. B. aus $^2/_3$ Himbeeren und $^1/_3$ Äpfeln ist eben keine Himbeer-Marmelade mehr, sondern eine gemischte Marmelade. Allenfalls könnte vielleicht die Bezeichnung „Gemischte Marmelade“ mit Himbeergeschmack noch zugelassen werden.

Hinsichtlich des zu verwendenden Zuckers möchte ich darauf hinweisen, daß Stärkesirup den Geschmack der Marmeladen ganz entschieden ungünstig beeinflußt. Ich habe diesbezügliche Versuche mit Erdbeeren, Himbeeren und Preiselbeeren vorgenommen und gefunden, daß schon Zusätze von 10—15% Stärkesirup eine wesentliche Verschlechterung des Geschmackes bewirken können. Ganz besonders empfindlich sind die Erdbeeren, dann folgen die Himbeeren, weniger empfindlich sind die Preiselbeeren.

Zu dem Vorschlage 3 „Gemischte Marmeladen" betr. muß ich darauf hinweisen, daß vielfach Produkte aus allen möglichen Abfällen, großen Mengen Stärkesirup, gewaschenen Kernen oder Trestern und Teerfarbstoff als „Gemischte Marmeladen" verkauft werden. Im Interesse der Konsumenten und, ich glaube auch im Interesse der reellen Fabrikanten liegt es, wenn Mischprodukte der genannten Art, welche den Namen Marmelade nicht verdienen, nur unter ganz besonderer Kennzeichnung verkauft werden dürfen.

Die Forderung von klaren und deutlichen Deklarationen sowohl nach Schrift wie Inhalt ist geradezu ein Bedürfnis geworden. Ich habe verschiedene sogenannte Deklarationen gesammelt und will Ihnen einige Beispiele vorlesen:

1. „Die Zusammensetzung der Marmeladen richtet sich nicht ausschließlich nach deren Benennung. Um Krystallisation vorzubeugen ist Kapillärsirup zugesetzt. Die roten Sorten werden in der Regel etwas koloriert."

Diese Deklaration des Farbzusatzes halte ich für durchaus ungenügend,

2. „Gemischte Marmeladen mit Kernen mit Zusatz von Kapillärsirup und gesetzlich zulässigem Farbstoff."

Hier sollte der Vermerk „mit Kernen" den Zusatz von Trestern deklarieren. Ich glaube aber, daß kein Käufer aus der Bezeichnung diesen Zusatz ersehen kann.

3. „Himbeermarmelade aus frischen Früchten mit Ia Raffinade unter Beifügung von Kapillärsirup und Konditorrot."

Die so bezeichnete Marmelade enthielt große Mengen Äpfel. Die Bezeichnung ist daher als falsch zu betrachten.

4. „Himbeer-Marmelade garantiert rein nur mit Zucker eingesotten. Ist nachgefärbt mit Saftentnahme."

Eine Marmelade „garantiert rein" bei gleichzeitiger Saftentnahme gibt es nach meiner Ansicht nicht.

5. „Himbeer-Marmelade I mit Frucht und Kapillärsirup. Ist nachgefärbt."

Hier sollte der Zusatz „mit Frucht" einen Äpfelzusatz deklarieren.

Ich glaube aber, daß der Konsument annimmt, nur Himbeeren zu erhalten. Einen Äpfelzusatz kann er aus der gewählten Bezeichnung nicht erkennen.

6. „Himbeer-Marmelade I versetzt mit Frucht, Kapillärsirup und Kernen. Ist nachgefärbt."

Hier sollte die Angabe „mit Frucht" Äpfel, diejenige „mit Kernen" Trester deklarieren.
Nach meiner Ansicht wird kein Konsument die gemachten Zusätze auch nur vermuten.

7. „Himbeer-Marmelade II versetzt mit div. and. Früchten, Kapillärsirup und Kernen. Ist nachgefärbt."

Auch hier sollten mit „div. and. Früchten" Äpfel und Abfälle, mit „Kernen" Trester deklariert werden. Nach meinen Anschauungen dürfte das hier als „Himbeer-Marmelade" verkaufte Mischprodukt nicht einmal als „Gemischte Marmelade" in den Handel kommen.

Ich glaube mit meinen Ausführungen die Ihnen vorliegenden Vorschläge genügend begründet zu haben und bitte, sie annehmen zu wollen.

Diskussion.

Herr M. Kässmodel-Leipzig wendet sich gegen Satz 1, der sehr dehnbar sei. Man solle an Marmeladen usw. ähnliche feste Forderungen stellen, wie z. B. an Schokoladen. Man sollte nicht so liebevoll sein und die Fruchtsaftpresser und Marmeladenfabrikanten ebenso hoch nehmen, wie die Schokoladenfabrikanten. Die Worte von Geheimrat König auf der vorjährigen Versammlung in Nürnberg verdienten die grösste Beachtung und sollten befolgt werden.

Dr. Sendtner glaubt, daß dem Ausschluß von Kernen zuzustimmen sei. Bloße Deklaration sei ungenügend.

Der Referent ist der Ansicht, daß man mit den Ausführungen des Herrn Kässmodel erst dann einverstanden sein könne, wenn die Fabrikanten einen Verband gründen und einstimmig auf dessen Seite stehen. Heute seien diese Ausführungen wohl noch verfrüht und nur als Anregung zu betrachten.

Dr. Beythien meint, daß heute noch kein Beschluß betreffs Aufstellung bestimmter Rezepte gefaßt werden könne. Gewaschene Kerne seien aber auszuschließen.

Dr. von Raumer hofft, daß die Mitteilungen des Herrn Kässmodel nicht in Vergessenheit gerieten. Wünschenswert sei die Normierung des Zuckerzusatzes.

Professor Becker-Frankfurt a. M. berichtet über einen Fall aus seiner Praxis, wo sogenannte Kaisermarmelade aus faulen Äpfeln hergestellt, gesüßt und gefärbt war, wobei auch Würmer mit verkocht wurden, was als üblich bezeichnet worden sei.

Herr P. Hänel-Dresden gibt zu bedenken, daß eine derartige gewissenlose Unsauberkeit leider in jedem Zweige der Nahrungsmittelindustrie vorkommen könne und zuweilen vorkomme, daß es zur Abwehr solcher Dinge weder des Nahrungsmittelgesetzes noch des Nahrungsmittelchemikers, sondern nur des Strafgesetzbuches bedürfe, daß hierin nichts Typisches

für die Industrie der Fruchtverwertung liege und daß der geschilderte Fall bezw. die betreffende Fabrik energisch von den Rockschößen abzuschütteln sei.

Dr. Popp fragt, wie gemischte Marmeladen zu beurteilen sind.

Dr. Juckenack glaubt, daß von Fall zu Fall zu entscheiden sei, was man vor sich habe. Das Gericht frage stets nach der Normalware. Es sei immer nach dem Aussehen zu beurteilen.

Dr. Härtel erklärt, daß mit Vorschlag 4 betreffs Marmeladen mit Phantasienamen ausgedrückt werden sollte, daß derartige Erzeugnisse den Anforderungen an reine Fruchtmarmeladen entsprechen, d. h. daß sie aus vollwertigen Früchten bestehen sollen. Abfälle, Trester und große Mengen Stärkesirup dürfen nicht darin enthalten sein.

Dr. Grünhut beantragt, zu sagen: „Marmeladen mit Phantasienamen, wie z. B. Kaisermarmelade, ferner Haushaltmarmelade dürfen gleichfalls nur aus frischen, vollwertigen Früchten und Zucker (Rohr- und Rübenzucker) hergestellt sein. (Angenommen).

Dr. Härtel führt aus, daß jeder Zusatz bis zu 10% Stärkesyrup und von Farbstoff deutlich gekennzeichnet werden muß: z. B. „mit Zusatz von 10% Stärkesirup und künstlich gefärbt.“ Kennzeichnung von Äpfelzusatz bei Himbeermarmelade z. B. durch die Beifügung der Worte „mit Frucht“ genüge nicht.

Der Referent hält bei den Deklarationen bestimmte Grundsätze für wünschenswert, die Deklarationen sollen deutlich, d. h. so angebracht sein, dass man sie leicht als solche erkennt. Eine bestimmte Größe der Buchstaben sei wegen der verschiedenen Größe der Gefäße nicht vorzuschreiben. Die sogenannte Verbandsmarke des Verbandes süddeutscher Konservenfabrikanten erscheine ungenügend. Die Deklaration solle nicht so allgemein gehalten sein, daß sie alle möglichen Dinge, die nur unter Umständen in der Ware vorhanden sind, berücksichtigt. Zu eingehende Angaben sind praktisch nicht durchführbar und den Fabrikanten müsse eine gewisse Bewegungsfreiheit gelassen werden.

Dr. Härtel betont, daß Himbeermarmeladen keine Äpfel enthalten dürfen, sondern nur Himbeeren. Anderenfalls ist es eine gemischte Ware.

Herr Kässmodel-Leipzig befürwortet die Normierung des Zuckerzusatzes für die einzelnen Marmeladensorten. Ferner warnt er vor langatmigen Deklarationen, die in der Faktura hängen bleiben. Es seien prägnante Schlagwörter, wie z. B. Kartoffelsirup-Marmelade zu wählen, sonst erfahre der Konsument nichts davon.

Der Referent bezweifelt, ob eine solche Anregung annehmbar ist.

Der Vorsitzende stimmt Herrn Kässmodel zu, bezweifelt aber ebenfalls die Möglichkeit der Durchführung.

Dr. Grünhut bemerkt, daß es außer Stärkesirup doch auch noch andere Zusätze gebe. Er schlägt vor, daß, wenn die Deklaration eines Stärkesirupzusatzes sich auch auf dessen Menge beziehen soll, was er für notwendig erachtet, die quantitative Bestimmung des Stärkesirupzusatzes nach einem einheitlichen, zu vereinbarenden Verfahren erfolge. Als solches bringe er das Verfahren von Juckenack, Berechnung aus dem spezifischen Drehungsvermögen der invertierten Trockensubstanz, in Vorschlag.

Dr. Haupt fragt zu No. 7 der Vorschläge, wo die Kennzeichnung genügend erfolgt sei. Es müsse ein bestimmtes Verhältnis zur Schriftgröße bestehen.

Dr. von Raumer betont, daß mit der Deklaration keine Reklame gemacht werden sollte; es solle eben nur Kennzeichnung sein, anderenfalls sei sie eine Täuschung.

Dr. Juckenack erklärt, daß den besten Anhalt das Gesetz gebe. Es sei immer von Fall zu Fall zu entscheiden, ob die Ware verschlechtert oder zur Täuschung geeignet sei. Man dürfe nicht zu weit in Einzelheiten gehen.

Dr. Köster hält es für zweckmäßig, durch leicht verständliche Artikel in den Tageszeitungen das Publikum über die Bedeutung von Deklarationen aufzuklären, da die Hausfrauen zum größten Teil die vorhandenen Deklarationen nicht verstehen und über den wahren Wert der Zusätze u. s. w. vom Verkäufer oft falsch unterrichtet werden, falls sie es überhaupt für nötig halten, danach zu fragen. Viele Deklarationen können überhaupt nur vom Nahrungsmittelchemiker verstanden werden. Als Beispiel weist er auf die Bezeichnung „Kapillärsirup“ oder „Feinster Gebirgs-Façon-Himbeersirup“ hin. Die heutige Hausfrau, die nicht mehr versteht Fruchtsäfte selbst herzustellen, hat auch meist keine Urteilsfähigkeit mehr und zieht einen schön gefärbten und gut parfümierten Façon-Himbeersirup einem reinen Himbeersirup, der weniger farbstoffreich erscheint, oft vor, obgleich vielfach für derartige Kunstprodukte die gleichen Preise verlangt werden, wie für Naturware.

Herr P. Hänel-Dresden macht darauf aufmerksam, daß neben dem beim Einkochen der Fruchtsäfte mit Zucker sich ergebenden Gewichtsverluste gegenüber der Einwage, den der Analytiker allgemein durch Wasserzusatz ausgleiche, um vergleichbare Untersuchungsergebnisse zu erhalten, noch ein ähnlicher Gewichtsverlust auch während der Vergärung des Rohsaftes entstehe, der 2—8% betrage. Auch dieser durch die Spaltung des Zuckers, das Freiwerden der Kohlensäure und durch allgemeine Verdunstung bedingte Gewichtsverlust sei nicht mit einem Extraktverluste verbunden. Der gleichzeitige geringe Aromaverlust sei bedeutungslos,

da dieser ja gerade durch das Gärenlassen der Fruchtbreies und die damit verbundene wesentliche Aromastärkung mehrfach ausgeglichen wird. Er halte es im Interesse der Konsumenten für unbedenklich, im Interesse einer gleichmäßig zu führenden Fabrikation und im Interesse der Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse für empfehlenswert, schlüssig zu werden, wie dieser Sachverhalt einheitlich zu beurteilen und zu behandeln sei.

Der Referent erklärt, daß eine bestimmte Stellungnahme hierzu bisher absichtlich vermieden worden sei.

Es folgt die zweite Beratung der Leitsätze für die Beurteilung der

Brauselimonaden.

Berichterstatter: A. **Beythien**-Dresden.

(Vergl. diese Zeitschrift 1906, 12, 35.)

Die auf der Nürnberger Versammlung von mir vorgetragenen Leitsätze haben durch Anträge aus den Kreisen der Mitglieder eine etwas veränderte Fassung erhalten und sind schließlich in folgender Form zur Annahme gelangt:

A. 1. Brauselimonaden mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart sind Mischungen von Fruchtsäften mit Zucker und kohlensäurehaltigem Wasser.

2. Die Bezeichnung der Brauselimonaden muß den zu ihrer Herstellung benutzten Fruchtsäften entsprechen. Letztere müssen den an echte Fruchtsäfte zu stellenden Anforderungen genügen.

3. Eine Auffärbung mit anderen Fruchtsäften (Kirschsaft), sowie ein Zusatz von organischen Säuren ist nur zulässig, wenn sie auf der Etikette in deutlicher Weise angegeben werden.

B. Unter künstlichen Brauselimonaden versteht man Mischungen, die neben oder ohne Zusatz von natürlichem Fruchtsaft, Zucker und kohlensäurehaltigem Wasser organische Säuren oder Farbstoffe oder natürliche Aromastoffe enthalten.

C. Hinsichtlich der Konservierungsmittel gilt das bei Fruchtsäften Gesagte.

D. Saponinhaltige Schaumerzeugungsmittel sind für die unter A und B genannten Produkte unzulässig.

E. Das zu verwendende Wasser muß den an künstliche Mineralwässer zu stellenden Anforderungen genügen.

Von einem Antrage auf Wiederherstellung der ursprünglichen Leitsätze kann ich absehen, und zwar um so eher, weil sie nicht eigentlich von mir ausgingen, sondern Vorschläge des Ausschusses, also gewissermaßen ein Kompromiß zwischen milderen und schärferen Anschauungen darstellten. Nur zu 2 Punkten möchte ich mir eine kurze Bemerkung gestatten:

Wenn in meinem ursprünglichen Leitsatze A 3 auf Vorschlag von Herrn Geh.-Rat Beckurts die Aromastoffe gestrichen worden sind, so kann dem zwar für die meisten Erzeugnisse unbedenklich zugestimmt werden. Nur möchte ich es als zweckmäßig bezeichnen, bei den aus Früchten der Gattung Citrus hergestellten Brauselimonaden eine Ausnahme zuzulassen. Die sog. Citronenlimonade naturel, welche aus einem Aufguß von Wasser auf Citronenscheiben und Zucker besteht, enthält als normalen Bestandteil das ätherische Öl dieser Früchte. In den Preßsaft geht aber das auf die Schalen beschränkte Aroma nicht über, und man könnte daher unter Umständen dessen Zusatz ohne Deklaration gestatten.

Weiter ist darauf hingewiesen worden, daß die Leitsätze insofern eine Lücke aufweisen, als sie gegen die Feilhaltung künstlicher Brauselimonaden ohne jede Bezeichnung, d. h. in unetikettierten Flaschen keine Handhabe bieten. Dieser Einwand ist durchaus berechtigt, und in meinem ursprünglichen Vorschlage war diese Lücke tatsächlich nicht vorhanden. Ich empfehle Ihnen daher im Namen des Ausschusses, den Leitsatz B in entsprechender Weise zu ergänzen.

Zum Schluß noch einige Worte über die Bedeutung dieses Leitsatzes im allgemeinen. Die hier gewählte Fassung hat z. T. die Ansicht hervorgerufen, daß nun auch alle mit Fruchtsaft hergestellten und im großen und ganzen normalen Brauselimonaden, wenn sie geringe Zusätze fremder Stoffe, etwa Kirschsaft oder Citronensäure, enthalten, zu den Kunstprodukten im Sinne von B gerechnet werden müßten. Diese Auffassung ist irrig. Leitsatz B enthält lediglich die Begriffsbestimmung für die nachgemachten Erzeugnisse, d. s. nach der Recht-

sprechung des Reichsgerichts solche, welche nur den Schein, nicht aber das Wesen der echten Ware haben, indem sie ganz oder doch der Hauptsache nach aus anderen Stoffen bestehen als diese. Er besagt also nur, daß eine im wesentlichen künstliche Brauselimonade durch den Zusatz einer geringen Menge echten Fruchtsaftes nicht zu einer Normalware wird. Hingegen kann eine im wesentlichen aus Himbeersaft bereitete und nur mit etwas Kirschsaft aufgefärbte Ware nach A 3 unter der Bezeichnung „Himbeerbrauselimonade, mit Kirschsaft aufgefärbt" unbedenklich verkauft werden.

Auf den Ihnen vorliegenden Abänderungsvorschlag des Herrn Ed. Zinkeisen, der nicht eigentlich eine Abänderung, sondern eine vollständige Umdrehung unserer vorjährigen Beschlüsse bedeutet, kann ich erst dann eingehen, wenn er von dem Antragsteller näher begründet worden ist. Einstweilen empfehle ich, die Leitsätze A 3 und B durch folgende Zusätze zu ergänzen:

Zu A 3: Mit dem Safte von Citronen, Orangen oder anderen Früchten der Gattung Citrus hergestellte Brauselimonaden dürfen einen Zusatz des entsprechenden natürlichen Schalenaromas ohne Deklaration erhalten.

Zu B: In solcher Weise zusammengesetzte Brauselimonaden dürfen nicht unter dem Namen „Brauselimonade" allein gehandelt werden, sondern müssen die deutliche Bezeichnung „Künstliche Brauselimonade" oder „Brauselimonade mit Himbeer- etc. Geschmack" tragen.

Abänderungsvorschlag des Herrn Ed. Zinkeisen (Firma Dr. Zinkeisen & Co. in Hamburg) betr. Brauselimonaden.

„Zur Herstellung von Brauselimonaden dürfen nur reine Fruchtsirupe (Zubereitungen aus natürlichen Fruchtsäften und Zucker) oder solche Sirupe verwendet werden, die lediglich aus reinem Zucker, gesundheitsunschädlichen Farbstoffen und Säuren, sowie aromatischen Auszügen aus Früchten oder anderen Pflanzenteilen hergestellt sind.

Die Verwendung auf chemischem Wege hergestellter Fruchtäther zur Herstellung von Limonaden, die den Namen einer Frucht tragen, ist verboten".

Herr Ed. Zinkeisen-Hamburg hält es für wünschenswert, ein billiges Getränk für die Volksmassen herzustellen. Die Bezeichnung künstliche Brauselimonade sei eine Wortvergeudung und überflüssig. Brauselimonaden seien eine besondere Warengattung, die nicht aus natürlichem Fruchtsaft hergestellt werden könnten; natürliche Brauselimonaden gebe es nicht. Er empfiehlt seinen vorstehenden Antrag, der von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie ausgehe und bittet, der Industrie möglichst weiten Spielraum zu lassen.

A. Beythien weist darauf hin, daß zwischen den Ausführungen des Herrn Zinkeisen und seinem formulierten Antrage ein gewisser Widerspruch besteht. Wenn eine Brauselimonade aus echtem Fruchtsaft, wie er, allerdings zu Unrecht, behauptet, gar nicht hergestellt werden kann, dann müssen die natürlichen Fruchtsäfte aus seinem Antrage logischerweise überhaupt gestrichen werden. Andererseits können die künstlichen (chemischen) Fruchtäther nicht für Brauselimonaden ohne den Namen einer Frucht zugelassen werden, wenn nach Satz 1 für alle Brauselimonaden nur aromatische Auszüge aus Früchten oder anderen Pflanzenteilen erlaubt sein sollen. Die Ausschließung der synthetischen Fruchtäther ist übrigens aus gesundheitlichen Rücksichten erfolgt und daher aufrecht zu erhalten. Die Hauptsache ist aber, daß dem Antrage Zinkeisen eine Begriffsbestimmung, welche die Vereinigung in erster Linie anstrebt, gänglich fehlt. Er besagt nichts weiter, als daß Brauselimonaden mit Fruchtsaft oder ohne Fruchtsaft hergestellt werden, ohne auf die Unterscheidung beider Arten den geringsten Wert zu legen. Daß wir uns darauf nicht einlassen können, geht aus den bisherigen Verhandlungen wohl zur Genüge hervor. Im übrigen äußert Referent seine Ansicht dahin, daß die Fabrikanten die Leitsätze offenbar zu tragisch nehmen. Es scheint, daß sie sich hauptsächlich deshalb dagegen sträuben, weil sie, durch eine gewisse Presse beeinflußt, glauben, daß ihnen der Vorwurf der Unreellität gemacht werden soll. Das ist selbstredend eine durchaus irrige Ansicht, die in dem Referate nicht die mindeste Unterstützung findet. Die Herstellung von Surrogaten ist ja an sich durchaus erlaubt; es handelt sich nur darum, daß sie unter entsprechender Bezeichnung in den Verkehr gelangen. Ins Praktische übersetzt, bedeuten die Leitsätze A und B nichts anderes als: „Die ohne Fruchtsaft hergestellten Erzeugnisse sollen als „Brauselimonade mit Himbeergeschmack, Citronenaroma" oder sonstwie deklariert werden." Da das von seiten der meisten Fabrikanten zurzeit so wie so bereits geschieht, so könnten sie die Beschlüsse ruhig anerkennen, die ja im Grunde nur den bestehenden Zustand aufrecht erhalten, nicht aber etwas Neues einführen sollen.

Referent empfiehlt daher, seine Abänderungsvorschläge zu A 3 und B anzunehmen, im übrigen aber die vorjährigen Beschlüsse aufrecht zu erhalten.

Prof. Rupp ist der Ansicht, daß die bestehenden Unsicherheiten im Handel mit Brauselimonaden beseitigt werden müssen; er fragt, wie künstlich gefärbte Brauselimonaden bezeichnet werden sollen.

Dr. Juckenack glaubt, daß man Herrn Zinkeisen für seine Mitteilungen dankbar sein müsse, die nur die Berechtigung unserer langjährigen Forderungen bestätigen. Es müsse unbedingt Kennzeichnung der Kunstprodukte verlangt werden. Kunstprodukte dürfen nicht unter falscher Flagge segeln.

Herr Zinkeisen erklärt nochmals, daß es natürliche Brauselimonaden nicht gebe und daher könne auch nicht von künstlichen gesprochen werden.

Der Vorsitzende bittet über den Vorschlag Zinkeisen abzustimmen. (Einstimmig abgelehnt). Er bittet dann über die Anträge Beythien abzustimmen (Angenommen).

Es folgt der Vortrag:

Einiges über die Verpflegung der römischen Soldaten in Deutschland.

Von

H. Dragendorff-Frankfurt a. M.

Die folgenden Bemerkungen beabsichtigen nicht, ein erschöpfendes Bild der Verpflegung römischer Soldaten in unseren Grenzgebieten zu geben. Das wäre schon bei der Kürze der für diesen Vortrag zur Verfügung stehenden Zeit nicht möglich. In zwangloser Folge soll Ihnen vielmehr ein und der andere Beitrag zu dieser Frage geliefert werden, wie ihn der Archäologe aus dem von ihm beobachteten Materiale liefern kann.

Reste von Speisen sind uns naturgemäß aus römischer Zeit nur selten und unter besonders günstigen Umständen erhalten. Meist handelt es sich da um Abfälle und Überbleibsel, Knochen, Gräten, Muschel- und Schneckenschalen, Kerne und Obststeine. Hin und wieder findet sich verkohltes Getreide, Brot und ähnliches. Doch ist das nicht die einzige Quelle, die wir für unser Thema zu Rate ziehen können. Aus den Geräten und Gefäßen läßt sich auch noch mancherlei Interessantes erschließen; und während bei den oben aufgezählten Resten der Mahlzeiten der Archäologe sich meist auf freundliche Hilfe seitens des Naturforschers angewiesen sieht, kann hier seine eigene genaue Beobachtung und Arbeit Material zur Lösung der Fragen beibringen

Für die Verpflegung macht es natürlich einen großen Unterschied, ob wir uns in einem Kastell in dauernd besetztem Gebiet, etwa einem der Lager am Rhein oder einem Limeskastell befinden, oder ob es sich um ein gelegentlich kriegerischer Operationen in Feindesland vorgeschobenes Lager handelt. Die ersteren haben ein bebautes, befriedetes Hinterland, von dem aus die gewöhnlichen Lebensbedürfnisse befriedigt werden können. Korn, Fleisch, in vielen Fällen auch Wein, wird hier von der nächsten Nachbarschaft geliefert. Auf gut gebahnten Straßen wird, was etwa fehlt, leicht herbeigeschafft. Anders in Feindesland! Bei den Operationen ins Innere Germaniens, wie sie namentlich in der Frühzeit, unter Augustus und Tiberius, unternommen wurden, war es eine der wichtigsten und schwersten Aufgaben, für eine geregelte Verproviantierung des Heeres zu sorgen. Man versteht den Plan und den Verlauf dieser Feldzüge zum Teil erst richtig, wenn man sich die ungeheuren Schwierig-

keiten vergegenwärtigt, die zu überwinden waren, um die großen Truppenmassen regelmäßig mit dem Nötigen zu versorgen. Eine langgestreckte Marschlinie, die leicht unterbrochen werden konnte, in einem wenig gebahnten Lande, voll von Schlupfwinkeln, in die das Vieh von den Bewohnern leicht verborgen werden konnte, während die Ernte lieber vernichtet wurde, als daß man sie dem Römer dienen ließ. Dazu die Gefahr des Fouragierens in einem Lande, in dem man selbst fremd war, in dem ein leicht beweglicher Feind Weg und Steg kannte. Hierin liegt sicher ein Grund dafür, daß die Römer in dieser Zeit mit Vorliebe an den Flüssen entlang operierten. Der Wasserweg erleichterte das Nachsenden der Kriegsvorräte und am Flusse konnte man dann große Vorratsplätze anlegen. Einen solchen Stapelplatz dieser Zeit glauben wir in den letzten Jahren bei Haltern an der Lippe gefunden zu haben. Ein durch Kastelle geschützter Landeplatz wurde hier nachgewiesen, Gebäudereste, Gruben mit Massen römischen Geschirres, namentlich von Vorratsgefäßen, endlich ein von einem besonderen Graben umgebener Raum, wo Millionen verkohlter Weizenkörner lagen, Spuren eines Getreidespeichers.

Die Gefäßreste, die hier zutage gefördert sind, sind für die historische Arbeit von ungemeiner Wichtigkeit. Sie geben aber auch einiges aus, das uns in unserem Zusammenhange interessiert. Da sind einmal die Massen der Amphoren- und Dolienscherben, der großen Transport- und Vorratsgefäße, in denen man Öl, Wein, aber auch Getreide, Hülsenfrüchte und vieles andere aufbewahrte und versandte. Diese Scherben beweisen nicht nur, daß man in der Tat massenhaft Vorräte dem Heere hierher nachgesandt hat, sondern lehren uns auch, woher diese Vorräte kamen. Scharf eindringende Untersuchung hat gezeigt, daß wie von allem in Haltern gefundenen römischen Geschirr, so gerade auch von den Amphoren, ein großer Teil schon damals bei Castra Vetera (Xanten am Niederrhein) angefertigt ist. Das linke Ufer des Niederrheins hat denn auch gewiß damals einen guten Teil des Getreides, das zur Verproviantierung nötig war, geliefert. In Castra Vetera wurde es verpackt und auf die Kähne gebracht, die es lippeaufwärts führten. Andere, nicht in Castra Vetera gefertigte Gefäße mögen Öl, Wein u. a. enthalten haben, der damals noch von weiterher gebracht werden mußte. Ein und das andere Stück mag sogar noch aus Italien stammen und auch seinen Inhalt von dort mitgebracht haben. — Unter den sonstigen Vorratsgefäßen ist wohl nicht viel Italisches. Mit Sicherheit lassen sich aber auf südlichen Ursprung kleine schlanke Salbenfläschchen zurückführen. — Originalpackung für irgend ein importiertes Toilettenöl, das der Italiker auch im Norden nicht entbehren mochte.

Doch ich kehre zu dem notwendigsten Nahrungsmittel, dem Getreide, zurück. Das Hauptgetreide des Altertums ist bekanntlich der Weizen. Gerste wurde ebenfalls gegessen, galt aber für Soldaten, die starke Strapazen aushalten mußten, für zu wenig nahrhaft. Daß der Gerstenbau in unseren Gegenden älter sei als der Weizenbau, wie man wohl gemeint hat, läßt sich nicht nachweisen. Roggen brauchte der Südländer überhaupt nicht. Weizenbau fanden die Römer in Deutschland schon in weitgehendstem Maße vor. Es wäre ein Irrtum, wollte man sich den Ackerbau bei uns in damaliger Zeit auf niederster Stufe und nur in geringem Umfange geübt vorstellen. Wo der Boden die natürlichen Voraussetzungen bot, haben wir in Deutschland schon in der jüngeren Steinzeit einen ganz intensiven Ackerbau, der ein enges Zusammenwohnen der Menschen erlaubte. An fruchtbaren Lößhängen, wie z. B. in der Wetterau, liegen die steinzeitlichen Dörfer so dicht beieinander, wie heute noch. Andererseits haben

natürlich Gegenden, wie z. B. die Heidegegend von Haltern im Altertum so wenig wie heute eine sehr ergiebige Feldwirtschaft gehabt.

Bekanntlich hat man das Getreide ursprünglich in primitivster Weise zwischen Steinen zerquetscht. In etwas fortgeschrittenerem Stadium kommt dann der Reibstein mit glatter Oberseite auf, auf welchem durch einen zweiten, unten entsprechend glatt gearbeiteten, das Korn zerrieben wird. Schon die letzte vorrömische Periode kennt bei uns die Handmühle, bei der zwei Steinscheiben sich aufeinander drehen. Hierfür geeignete Steinarten wurden weit versandt. Bis tief nach Westfalen hinein findet man z. B. schon in prähistorischer Zeit solche Mühlsteine aus Brohler Lava. In Italien ist damals schon das Müllereigewerbe ausgebildet und entsprechend sind neben den kleinen Handmühlen, die sich für den Hausbetrieb halten, große vollkommenere Mühlsteine im Gebrauch. Gerade aber beim Militär geht der alte Brauch weiter. Massenhaft kommen gerade auch in Lagern wie in Haltern die Handmühlsteine vor. Sie sind, wie wir auch aus der Literatur wissen, auf den Märschen mitgeführt — eine schlimme Belastung der Gepäckkolonnen. Wahrscheinlich hatte immer eine bestimmte Abteilung gemeinsam ihre Handmühle, mit der sie das nötige Mehlquantum mahlen konnte. Trefflich erhaltene Exemplare dieser Handmühlen, die die Einrichtung noch bis in alle Einzelheiten zeigen, finden sich auf der Saalburg.

Auf die verschiedenen Mehlsorten, gröberes und feineres, mit und ohne Kleie, die wir aus der Literatur kennen, habe ich hier nicht einzugehen. Der Bäckereibetrieb war in Italien hochentwickelt. Man hatte eine Menge nach Qualität und Form verschiedener Brotsorten, vom reinen Kleiebrot bis zum feinsten Weizenbrot und Kuchen, zu deren Herstellung figurengeschmückte Formen verwendet wurden. Der Großbetrieb hatte sogar schon zur Erfindung der Knetmaschine geführt, wie eine solche noch heute in Pompei steht. Im Lager wird man wohl weniger raffiniert gewesen sein. In den Marschlagern hat man sich gewiß meist ohne Backofen geholfen. Auch in Haltern ist bisher ein solcher nicht nachgewiesen. Man backte dann wohl, wie heute noch vielfach im Süden, indem man den Teig auf eine Schüssel tat, eine zweite darüber deckte und dann die Kohlen darüber häufte. Bei den Standlagern gab es natürlich Backöfen, wie ein solcher in der bürgerlichen Niederlassung bei der Saalburg gefunden ist.

Neben der Brotbereitung, wie sie uns geläufig ist, geht nun aber eine primitive Form der Kornverwertung weiter. Da helfen uns wieder die Gefäßreste. Zu den häufigsten Gefäßresten, die kaum in einem Wachtturm am Limes fehlen und also einem ganz besonders allgemeinen Bedürfnis gedient haben müssen, gehören große tiefe Schalen mit einem ausladenden oder kragenförmig nach unten gekrümmtem Rand und einem flachen Ausguß am oberen Rande. Besonders charakteristisch ist, daß die Innenseite der Schale künstlich geraubt ist, indem man scharfe Quarzkörner in die noch weiche Oberfläche des Tones gedrückt hat. Das Gefäß in seiner Eigenart verkörpert einen doppelten Zweck: es sollte etwas darin zerrieben werden und es sollte vorsichtig etwas abgeschüttet werden. Es kann sich um kaum etwas anderes handeln als um die Herstellung des Breies, der Polenta oder richtiger der Puls, des Nationalgerichtes der Italiker. Die Körner wurden gestoßen und dann in der Schüssel weiter zerrieben; darauf wurde durch Wasseraufguß die Kleie herausgeschlemmt und mit dem Wasser vorsichtig oben abgeschüttet. Der Brei wurde dann gekocht. Viele Schüsseln sind durch den langen Gebrauch ganz abgerieben. Dann waren sie untauglich und wurden weggeworfen. Die Größe ist eine sehr verschiedene: es kommen Exemplare bis zu

80 cm Durchmesser vor. Diese wurden dann, um sie bequemer handhaben, namentlich auch, um das Wasser bequemer abschütten zu können, in einem eisernen Gehänge, dessen Haken unter den Rand der Schale griffen, aufgehängt.

Brot und Brei spielen sicher eine Hauptrolle in der Verpflegung der römischen Soldaten, wie noch heute des Südländers. Aber hier im Norden tritt entschieden ein starker Fleischkonsum dazu. Das bringt einmal das Klima mit sich. Dann aber muß man auch berücksichtigen, daß ein großer Teil der namentlich im weiteren Verlaufe der Okkupation hier bei uns verwendeten Soldaten keine Südländer waren. Es ist viel Fleisch gegessen worden, wie wir aus den Knochenresten schließen können, und die Speisekarte war eine recht reiche. Neben der Saalburg gibt uns neuerdings namentlich ein großer Abfallhaufen am Abhang unter dem Legionslager von Vindonissa a. d. Aare reiches Material für diese Frage, in dem sich durch günstige Verhältnisse alle organischen Stoffe, Knochen, Holz, Kerne, Leder, Zeug usw. vorzüglich erhalten haben. Eine Hauptrolle in der Fleischnahrung spielt, wie schon bei den Griechen und Italikern, das Schwein. Sein Fleisch ward in den verschiedensten Formen, auch als Wurst, genossen. Schinken aus Belgien waren im Altertum berühmt. Daneben fanden sich Knochen von Rind, Schaf und Ziege. Auch das Pferd ist gegessen worden; seine Knochen sind an verschiedenen Orten bereits und immer zwischen den Knochen sicheren Schlachtviehes gefunden worden. Ausgiebig hat man sich dann den damaligen Wildreichtum des Landes zunutze gemacht. Knochen von Hasen, Rehen, Hirschen, Wildschweinen begegnen uns zahlreich. In Windisch kommen auch noch die Knochen des Steinbockes hinzu. Geflügel spielt eine große Rolle, sowohl zahmes als wildes. Ein gebratenes Huhn wird auf einem Grabrelief des Trierer Museums auf die Familientafel gestellt. Auf einem anderen Relief in Metz trägt der Diener ein gleiches auf der Platte herbei. Als Gegenstück ist hier ein Fischer mit seinen Angeln dargestellt. Welcher Luxus gerade mit Fischen auf der römischen Tafel getrieben wurde und wie man keine Kosten scheute, wo es galt, einen feinen Fisch auf den Tisch zu bringen, das kann man leicht in den Handbüchern über römische Altertümer nachlesen. Aber auch im gewöhnlichen Haushalt spielt er seine Rolle und Fischgräten begegnen uns im Ausgrabungsschutt reichlich. Auch Schnecken, Muscheln, vor allem Austern fehlen nicht. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Austernschalen eigentlich an jeder römischen Ausgrabungsstelle zutage gefördert werden und zwar sind es bei uns meist Nordsee-Austern, die sich bei den Römern, namentlich die britannischen, besonderer Beliebtheit erfreuten. Man hat wohl an der Möglichkeit gezweifelt, daß die Austern bei den damaligen Verkehrsverhältnissen in frischem Zustande so tief ins Land hinein versandt werden konnten und suchte ihr Vorkommen anders zu erklären, indem man auf den Gebrauch der pulverisierten Schalen zu medizinischen Zwecken hinwies. Aber das massenhafte Vorkommen, und zwar unter anderen sicheren Küchenabfällen, läßt keinen Zweifel daran, daß die Austern gegessen wurden. Mit dieser Tatsache also haben wir uns abzufinden und nur die Frage aufzuwerfen, wie es möglich war, sie in einem genießbaren Zustande an Ort und Stelle zu bringen, damit es ohne zu viel Vergiftungen abging.

Auf die Gemüsenahrung, über deren Reichhaltigkeit wir durch Schriftsteller manches erfahren, will ich hier nicht eingehen, weil der Archäologe hier nichts zur Kenntnis beitragen kann und wir schwer bestimmen können, was von allen den Herrlichkeiten nun auch bei uns und namentlich von dem gemeinen Mann gegessen wurde. Mehr ergeben die Ausgrabungen wieder über den Obstkonsum, der nach den

gefundenen Resten groß und reichhaltig gewesen ist. Äpfel, Birnen, Pflaumen, Zwetschgen, Wall- und Haselnüsse, Kastanien, besonders viel Kirschen und Pfirsiche, lassen sich nachweisen. Obstkerne und -steine der verschiedensten Art finden sich schon in den steinzeitlichen Pfahlbauten der Schweizer Seen. Aber es sind die wilden Formen. Kultiviert scheint von alledem noch nichts zu sein. Höchstens beim Apfel könnte man schon an eine leicht veredelte Sorte denken. Der Obstbau scheint bei uns im wesentlichen erst auf die Römer zurückzugehen. Ein guter Teil des in den Kastellen genossenen Obstes wird wohl in der Nähe gezogen sein. Dagegen sind sicher auch noch Früchte importiert worden. Gerade Pfirsiche werden mehrfach in den Aufschriften von Transportgefäßen genannt; das eine Mal sind es Duracina Persica, eine als besonders gut bekannte Pfirsichsorte.

Durch die Sitte, nicht nur das Gewicht oder das Maß, sondern häufig auch den Inhalt selbst auf den Töpfen zu verzeichnen, lernen wir überhaupt mancherlei für unsere Zwecke. Wir lernen in urnenförmigen, mit einem wagerechten, zum Zubinden geeigneten Rande versehenen Gefäßen die Honigtöpfe kennen; wir erfahren, daß Essig-Saucen, eingemachte Fische, eingemachte Trauben u. a. mehr (es kommt z. B. auch einmal „Elleborum“ vor) in den Krügen und Töpfen versandt wurden. Ein oder der andere Leckerbissen mag auch einmal den Weg in ein römisches Grenzkastell gefunden haben, wenngleich bezeichnender Weise diese Inschriften meist im Hinterlande gefunden sind. Vor allem lernen wir über den Weinhandel mancherlei aus den Inschriften, in denen nicht nur Ort des Wachstums, sondern auch Kreszenz und Jahrgang angegeben wird. Ungemein verbreitet und raffiniert war damals schon Weinbau und -handel. Eine Masse Marken unterschied man. In Italien geht schon in der letzten Zeit der Republik der Getreidebau mehr und mehr zu gunsten des Weinbaues zurück. Während zunächst noch der griechische Wein den Vorrang hat, schlägt der italienische ihn allmählich. Neben italienischem schätzt man aber auch schon spanischen, rhaetischen und andern Wein. Für uns kommt das hier nicht in Betracht, sondern entsteht die Frage, woher unsere Grenzgebiete ihren Weinbedarf deckten. Alteinheimisch ist bei uns die Weinkultur so wenig wie die Obstkultur. Das alteinheimische berauschende Getränk ist Bier und Meth und ist auch weiterhin in Gebrauch geblieben. „Ospita reple lagona(m) cervesa“ steht auf einem in Paris gefundenen Tongefäß. Daneben aber wächst mehr und mehr der Weinkonsum und immer wieder finden wir auf tönernen Trinkbechern gerade rheinischen Fabrikates zwischen Reben und Trauben Inschriften, wie „vinum bibe“, „da vinum“, „da merum“. Auch die beherzigenswerte Mahnung an den Wirt „parce aquam, adic(e) merum“ steht auf einem Gefäß in Trier zu lesen. Der Wein, der in den Schenken am Rhein, in den Kneipen der Lagerdörfer verschenkt wurde, wird selten italienisches Gewächs gewesen sein. Hin und wieder mag wohl auch einmal italienischer und anderer südlicher Wein hier getrunken worden sein. Auf einer in Worms gefundenen Amphora wird z. B. Vinum Pramnium genannt. Aber das war eine besondere Schlemmerei. Für die alltäglichen Ansprüche lag die Weinquelle näher. Im südlichen Gallien hat sich von der Griechenstadt Massilia aus die Weinkultur schon Jahrhunderte vor der römischen Okkupation heimisch gemacht und der Weingenuß hat mit so vielen anderen Kultursegnungen schon früh von hier sich rhoneaufwärts nach Gallien hinein verbreitet. Schon im ersten vorchristlichen Jahrhundert bildete gallischer Wein eine so starke Konkurrenz für den italienischen, daß man durch Gesetze den Anbau einzuschränken suchte. Kaiser Domitian suchte durch einen Erlaß den Weinbau der Provinzen zu gunsten des Getreidebaues einzu-

schränken. Zur Ausführung ist aber offenbar sein Erlaß nicht gekommen. Im zweiten und dritten Jahrhundert ist nicht nur in Gallien blühender Weinbau, sondern auch schon an der Mosel. Der Dichter Ausonius preist das Moseltal mit seinen Reben und Villen, das ihn an seine Heimat Bordeaux, das damals auch zuerst als Weinland genannt wird, erinnert. Aber schon viel früher erscheinen Weinfässer auf den Grabmälern der Trierer. Da sehen wir das Faß auf dem Wagen zum Landtransport verladen, wir sehen das Schiff mit seiner köstlichen Ladung stromab treiben und die Schiffer machen so behagliche Weingesichter, als ob sie recht gut wüßten, welch köstlichen Inhalt die Fässer auf ihrem Schiffe haben. Ein braver Weinbauer wußte sogar seinem Grab keine bessere Bekrönung zu geben, als eine Pyramide strohumflochtener Amphoren. Etwas später als an der Mosel mag am Rhein der Weinbau aufgenommen worden sein und gewiß haben auch große Teile des rechtsrheinischen Limesgebietes schon in römischer Zeit Wein gezogen. Manche Einzelheiten der Einrichtung der römischen Gutshöfe weisen darauf hin. Es mag ein mäßiges Gewächs gewesen sein. Aber verwöhnt war der gemeine Mann damals wohl nicht in bezug auf Wein. So raffiniert die Weinkenntnis und Weinbereitung war — ich kann auf alle die Rezepte zur wirklichen und angeblichen Verbesserung des Weines, zur Herstellung von Rosinen- und Gewürzweinen u. s. w. hier nicht eingehen, das ist ein langes Kapitel für sich — für das Volk spielt der Tresterwein in allen möglichen Verdünnungen eine große Rolle und man hat den Eindruck, daß die Gaumen dieser Leute ein gutes Quantum Säure vertragen konnten. Da braucht man noch gar nicht einmal bis zu dem Rezepte des alten Cato zu gehen, das er sehr empfiehlt, auch wegen seiner Haltbarkeit, und von dem er zum Schluß selbst sagt: „Was du dann noch übrig hast, wird der schärfste und schönste Essig sein".

Der Italiker verwahrt den Wein in Tongefäßen, die ausgepicht und mit Tonpfropfen verschlossen werden. Nordischen Ursprungs ist das Holzfaß und in Holzfässern wurde nach dem Zeugnis der Denkmäler schon im dritten Jahrhundert der Moselwein aufbewahrt und versandt.

Doch ich will diesen Stoff verlassen, über den Sie reiches Material in Handbüchern und Monographien leicht finden können und möchte Ihre Aufmerksamkeit noch auf eines hinlenken. Unsere Speisen bereiten wir heute meist in Metallgefäßen. Das irdene Koch- und Vorratsgeschirr tritt daneben zurück. Wo es benutzt wird, da wendet man feste Glasuren an. Ganz anders das Altertum. Da ist das Metallgeschirr doch mehr oder weniger immer Luxusgeschirr. Bronzekessel und Kasserolen hat der gemeine Mann so wenig gebraucht, wie er von silbernen Platten gegessen hat. Er kocht im irdenen Topf, hebt seine Speisen im irdenen Geschirr auf, ißt von irdenen Tellern. Und diese Teller, Schüsseln, Töpfe, Becher sind zum größten Teile aus schlichtem Ton gefertigt, namentlich in der ersten Kaiserzeit. Mustern wir wieder die Funde aus den augusteischen Lagern bei Haltern, wo uns ein besonders großes Material zur Verfügung steht. Metallgefäße gibt es so gut wie gar nicht, Glasgefäße in geringer Menge, von kleinen Dimensionen und durchaus mit dem Stempel feinster Luxusware. Das ist Offiziershabe. Unter dem Tongeschirr steht an Qualität obenan die bekannte Terra sigillata, das feine rotglasierte Geschirr, damals noch durchweg aus Italien importiert und schon deshalb einen gewissen Wert repräsentierend, etwa die Stelle unseres Porzellans vertretend, und gewiß auch nicht zu oft im Besitz des gemeinen Soldaten. Es ist Tafelgeschirr, wie schon die Formen, Platten, Teller, Näpfe zeigen. 99 Prozent der gefundenen Scherben aber sind ohne dichtenden Über-

zug gefertigt. Das ist eine Tatsache, die wir erst richtig erkennen, seit wir nicht nur die feinen Scherben, oder die zufällig unversehrt erhaltenen Töpfe sammeln, sondern jeder Scherbe Beachtung schenken. Vor allem sind die sämtlichen Kochgeschirre unglasiert, überhaupt ohne jeden Überzug, dabei zum Teil noch in vollkommen prähistorischer Technik aus grobem Ton handgeformt, mit rauher poröser Oberfläche. Es scheint uns fast unmöglich, in einem solchen Gefäß Essen zu bereiten oder aufzubewahren; die Wandungen müssen sich vollgesogen haben mit Fett und anderen Stoffen. Und doch ist es so. Wir reden so oft von dem raffinierten Tafelluxus, der Feinschmeckerei der Römer und gewiß war diese Seite des Wohllebens bei den Römern bis zu einer kaum wieder erreichten Höhe entwickelt, dafür zeugen die Kochrezepte, die uns erhalten sind. Demgegenüber muß man sich diese Gefäße ansehen, um sich bewußt zu bleiben, daß dieser Luxus sich auf einen kleinen Kreis beschränkt und daß die Masse des Volkes sehr einfach, für unsere Begriffe, selbst an den Verhältnissen unserer ärmlichsten Bevölkerung gemessen, sehr primitiv sich beholfen hat. Und primitiv waren sicher auch die Kochvorrichtungen, die Feuerstellen, auf denen man die Töpfe ins Feuer oder in die Kohlen setzte.

Es ist auch ganz interessant zu beobachten, daß man die Mängel des Geschirres empfunden hat. Im Verlaufe der Kaiserzeit tritt mit steigendem Luxus ein allmählicher Wandel ein. Der wohlhabendere greift mehr und mehr zum Metallgerät und in den niederen Schichten steigt die Anwendung der Glasur oder glasurartiger fester Überzüge. Schon in Haltern wird bei manchen Trinkbechern der Rand überzogen, um das unangenehme Gefühl des rauhen Tones an den Lippen zu vermeiden. Auch die oben erwähnten Ölfläschchen sind innen durch einen Überzug gedichtet, um — namentlich bei dem weiten Transport — ein Einsickern des geringen Inhaltes zu vermeiden. In der späteren Kaiserzeit wächst der Gebrauch der Terra sigillata, deren Qualität freilich mit gesteigerter Nachfrage auch heruntergeht. Sie wird Massenprodukt. Die Trinkbecher werden meist glasiert. Daneben braucht man mehr und mehr Glasgefäße, sowohl Becher und Flaschen aller Art, als auch Vorratsgefäße. Selbst die Reibschüssel wird häufig aus Terra sigillata hergestellt. Der Kochtopf aber bleibt nach wie vor unglasiert und zeugt für die bescheidenen Ansprüche, die man auch jetzt noch gemeinhin an Sauberkeit stellte.

Der Vorsitzende spricht dem Redner den herzlichsten Dank der Versammlung für seine interessanten Mitteilungen aus.

Nach der Frühstückspause von 12—1 Uhr folgte das Referat:

Vorschläge des Ausschusses zur Abänderung des Abschnittes „Honig“ der „Vereinbarungen“ (Heft II, S. 116—122).

Berichterstatter: **E. v. Raumer**-Erlangen.

1. Begriffserklärung.

Honig ist der von der Arbeitsbiene aus den verschiedensten Blüten aufgesaugte und in dem Honigmagen der ersteren verarbeitete Saft, welcher wieder in die Waben

(Wachszellen) zum Zwecke der Ernährung der jungen Brut sowie als Wintervorrat abgeschieden wird.

Frisch ausgelassen ist der Honig klar und dickflüssig, trübt sich allmählich und erstarrt je nach seiner Zusammensetzung früher oder später durch Auskrystallisieren von Glykose zu einer mehr oder weniger krystallinischen Masse.

Für die Farbe, den Geruch und den Geschmack des Honigs sind die Blüten maßgebend, von welchen die Bienen den Honig sammeln; außerdem ist die Art der Gewinnung von Einfluß auf die Beschaffenheit des Honigs. Man unterscheidet nach Farbe, Geruch und Geschmack eine große Anzahl verschiedener Honigarten, z. B. Linden-, Akazien-, Esparsette-, Haide- und Coniferen-Honig. Der Coniferen-Honig ist dunkler, weniger süß, hat bisweilen einen gewürzhaften, eigenartigen Geruch und Geschmack; er erstarrt schwieriger wegen seines Gehaltes an Dextrinen.

Die überseeischen sogenannten Havanna-Honige sind in der Regel sehr unrein, haben eine schmutziggelbe bis braune Farbe, sowie meistens einen schwachen, weniger angenehmen Geruch und Geschmack. In neuerer Zeit kommen auch bessere, gereinigte überseeische Honige in den Handel.

In manchen Gegenden Deutschlands werden auch ganze Waben in den Handel gebracht, die teilweise guten Honig enthalten, zuweilen aber auch Korbstöcken entstammen, deren Inhalt teils aus Bienenbrot oder gar aus abgestorbener Brut besteht.

2. Bestandteile des Honigs.

Der Hauptbestandteil des Bienenhonigs ist ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Glykose und Fruktose; daneben sind in wechselnden Mengen Saccharose, Maltose, Dextrine (von niedrigerem Molekulargewicht als die Dextrine des Stärkezuckers und Stärkesirupes) vorhanden und in geringen Mengen gummiähnliche Körper.

Der Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen (Eiweißkörpern, Fermenten) ist gering.

Die Farbstoffe und Riech- sowie Geschmacksstoffe entstammen den Blüten etc., von denen die Honige gesammelt sind und unterscheiden sich je nach dem Ursprunge des Honigs. Die Farbe des Honigs wechselt daher zwischen farblos, weiß, hell- bis dunkelgelb, braun, grünlich, je nach der Abkunft des Honigs.

Der Gehalt des Honigs an Mineralstoffen ist sehr schwankend aber durchweg nur niedrig. Einheimische Honige pflegen nicht unter 0,1 % und über 0,8 % Asche zu geben. Bei Coniferen-Honigen steigt der Aschengehalt oft höher; bei südländischen (italienischen) Honigen dagegen pflegt er unter 0,1 % zu liegen. Unter den Mineralstoffen überwiegen die Phosphate.

An organischen Säuren werden Ameisensäure und Äpfelsäure beobachtet. Andere organische Säuren können durch Verderben des Honigs, besonders bei dünnflüssigen Honigen durch Gärung, entstehen.

An mechanischen Beimengungen sind Wachsteilchen, pflanzliche Gewebselemente und vor allem Pollenkörner vorhanden.

Der Prozentgehalt der Bestandteile der Honige schwankt im allgemeinen innerhalb folgender Grenzen:

Glykose	22—44 %
Fruktose	32—49 „
Saccharose	bis 10 „
Zuckerfreie Trockensubstanz	5—16 „
Darunter:	
Ameisensäure	0,1—0,2 %
Stickstoff-Substanz	0,8—2,7 „
Dextrin	bis 10 „
Wasser, im Mittel	20 %

Es können jedoch auch Abweichungen von dieser Zusammensetzung vorkommen. Man unterscheidet nach Farbe, Geruch und Geschmack eine große Anzahl verschiedener Honigsorten, z. B. Linden-, Akazien-, Esparsette-, Heide-, Coniferenhonige etc.

3. Verfälschungen des Honigs.

Der Honig wird durch Zusätze von Wasser, Melassesirup, Saccharose-, Invertzuckersirup (Kunsthonig, Zuckerhonig), Stärkezucker und Stärkesirup verfälscht.

Amerikanischer Kunsthonig in Ceresinwaben wird in der Literatur erwähnt.

4. Verdorbener Honig.

Wasserreiche Honige gehen oft in Gärung über und werden sauer.

Gelegentlich wird auch Honig mit Mäusegeschmack beobachtet, der darauf zurückzuführen ist, daß Mäuse über die Honigvorräte gekommen sind und diese mit ihrem Urin verunreinigt haben.

Auch durch Schimmelbildung verdorbene Honige mit Schimmelgeschmack kommen vor.

5. Probenentnahme.

Es sind wenigstens 250 g Honig zu entnehmen und in Gläsern mit weiter Öffnung, verschlossen mit Kork- oder Glasstopfen, aufzubewahren. Bei der Probeentnahme ist darauf zu achten, daß der Vorrat gut gemischt wird, da bei längerem Stehen sich der Honig oft in einen unteren krystallinischen, hauptsächlich aus Glykose bestehenden und einen oberen flüssigen Anteil scheidet, der den nichtkrystallisierten Fruktosesirup enthält.

Untersuchung.

I. Chemisch-physikalische Untersuchung.

1. Spezifisches Gewicht.

30 g Honig werden in 60 g Wasser gelöst. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes dieser Lösung geschieht bei 15° C und ist im Pyknometer auszuführen.

2. Bestimmung des Wassergehaltes.

5 g Honig werden mit 25 g gut gereinigtem ausgeglühtem Quarzsand in einer flachen Platin- oder Glasschale nebst einem kurzen Glasstab abgewogen, mit 10 ccm Wasser vermischt und im Wasserbade unter öfterem Umrühren eingetrocknet. Das Austrocknen geschieht schließlich am besten im Vacuum bei 100° C.

Der Trockenrückstand bezw. Wassergehalt kann auch bestimmt werden, wie folgt: Man wägt in einem kleinen Bechergläschen etwa 10 g Honig ab, löst in 25 ccm destilliertem Wasser und füllt die Lösung mittels Kapillartrichter in ein Pyknometer von 50 ccm Inhalt. Gläschen und Trichter werden wiederholt mit Wasser nachgespült und das Pyknometer so bei 15° C bis zur Marke aufgefüllt. Es ist auf eine gute Durchmischung des Pyknometer-Inhaltes zu sehen. Der Gehalt an Trockensubstanz wird aus dem gefundenen spezifischen Gewicht nach der Tabelle von Halenke und Möslinger festgestellt.

3. Aschenbestimmung.

Zur Aschenbestimmung sind mindestens 10 g Honig zu verwenden, wobei das Auslaugeverfahren zu empfehlen ist. (Vergl. „Vereinbarungen“ Heft I, S. 17.)

4. Polarisation.

10 g Honig werden zu 100 ccm in destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung wird mittels Tonerdehydrat, oder nach Soxhlet durch Kieselgur und Holzschliff,

oder auch, wenn nötig, durch Zusatz von 3 ccm Bleiessig und 5 ccm gesättigter Natriumphosphatlösung geklärt, filtriert und bei 20° C im Halbschattenapparat polarisiert. Die Drehung wird für das 200 mm-Rohr in Kreisgraden angegeben. Auf die Birotation frischer Honiglösungen ist Rücksicht zu nehmen. (Vergl. „Vereinbarungen" H. I, S. 8.)

5. Bestimmung des direkt reduzierenden Zuckers.

Die Bestimmung des direkt reduzierenden Zuckers geschieht nach den bei den allgemeinen Untersuchungsmethoden (vergl. „Vereinbarungen" H. I, S. 9) festgestellten Grundzügen unter Benutzung der Invertzucker-Tabelle.

6. Bestimmung der Saccharose.

Die Inversion der Saccharose wird nach der Vorschrift von Herzfeld in folgender Weise ausgeführt: 10 g Honig werden mit heißem Wasser zu 50 ccm gelöst und nach dem Erkalten mit 25 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,188 versetzt, in einem Wasserbade innerhalb 2—3 Minuten auf 67—70° C erwärmt. Der Kolbeninhalt wird nun genau 5 Minuten unter stetem Umschwenken bei einer Temperatur von 67—70° erhalten und dann rasch auf 20° C abgekühlt. Der Inhalt des Kölbchens wird auf 100 ccm aufgefüllt und im 200 mm-Rohr polarisiert; die Drehung wird in Kreisgraden angegeben.

Die Lösung kann nach entsprechender Verdünnung auch zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Saccharose verwendet werden.

7. Bestimmung der Glykose und der Fruktose.

Da das Verhältnis zwischen Glykose und Fruktose sehr schwankend ist, außerdem in vielen Honigen nach neueren Untersuchungen auch Maltose vorkommt, und die Honige stets unvergärbare rechts- und linksdrehende, teilweise Fehling'sche Lösung reduzierende Bestandteile enthalten, ist es durchweg bedeutungslos, das Glykose-Fruktose-Verhältnis festzustellen. Erscheint es dennoch unter Umständen von Wert, so ist das kombinierte Titrierverfahren nach Sachsse-Soxhlet anzuwenden. (Vergl. „Vereinbarungen" Heft I, S. 10.)

8. Prüfung auf Stärkezucker, Stärkesirup, Dextrine u. dergl.

1. 25 g Honig werden in 200 ccm Raulin'scher Nährsalzlösung[1]) gelöst. Diese Lösung wird durch ¼-stündiges Kochen in einem Kolben mit Watteverschluß sterilisiert. Nach dem Erkalten werden 5 ccm dünnflüssiger, gärkräftiger, untergäriger Bierhefe, am besten Reinzuchthefe (Saccharomyces cerevisiae; nicht Preßhefe oder Weinhefe[2])) zugesetzt. Die Flüssigkeit wird bei einer Temperatur von 30° C gehalten, bis die Gärung beendet ist (etwa 3 Tage) und dann bei 15° unter Zusatz von aufge-

[1]) Als Nährsalzlösung eignet sich sehr gut die von Pasteur in seinem Werk: „Études sur la Bière" S. 89 angegebene Raulin'sche Lösung unter Weglassung des Zuckers; diese Lösung enthält: Wasser 1500 ccm, Weinsäure 4,0 g, Ammoniumnitrat 4,0 g, Ammoniumphosphat 0,6 g, Ammoniumsulfat 0,25 g, Kaliumcarbonat 0,60 g, Kaliumnitrat 0,07 g, Magnesiumcarbonat 0,40 g, Eisensulfat 0,07 g, Zinksulfat 0,07 g. Die Verwendung von Hefenabkochung anstatt einer Nährsalzlösung schließt die Gefahr ein, daß das optisch nicht inaktive Hefengummi in den Honig gelangen und dadurch Fehlerquellen herbeiführen kann.

[2]) Preßhefe darf wegen der darin vorhandenen, Dextrine verzuckernden Fermente nicht verwendet werden. Weinhefe vergärt Maltose, die häufig im Honig vorkommt, nicht, ergibt somit einen zu hohen Dextringehalt. Als Parallelvergärung kann eine solche mit Weinhefe empfohlen werden (auch mit Saccharomyces Marxianus), um den etwaigen Maltosegehalt des Honigs zu bestimmen. Der Vergärungskolben ist möglichst geräumig zu wählen, da bei der anfangs stürmischen Gärung bei zu kleinen Kolben die gärende Flüssigkeit leicht übersteigt.

schlemmtem Tonerdehydrat auf 250 ccm aufgefüllt; nötigenfalls werden beim Auffüllen zugleich 3 ccm Bleiessig zugegeben. Nach dem Filtrieren wird der überschüssige Bleiessig durch Zusatz von 5 ccm kalt gesättigter Natriumphosphatlösung zu 50 ccm des Filtrates entfernt. In letzterem Falle wird die Polarisation im 220 mm-Rohr ausgeführt (Verdünnung 10 : 11). Die abgelesenen Grade entsprechen dann der Polarisation der 10%-igen Lösung im 200 mm-Rohr.

Zeigt der Gärrückstand eine erhebliche Rechtsdrehung, so ist er durch Alkoholfällung auf Dextrine zu prüfen.

Ist durch die Polarisation nach der Vergärung sowie durch die Alkoholprobe die Anwesenheit erheblicher Mengen Dextrin festgestellt, so ist eine quantitative Dextrinbestimmung (vergl. „Vereinbarungen“ Heft I, S. 7) vorzunehmen, damit aus der Polarisation und dem Gehalt an Dextrin eine Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens der vorhandenen Dextrine ermöglicht ist.

Honigdextrine zeigen ein niedrigeres spezifisches Drehungsvermögen wie die des Stärkesirups und Stärkezuckers.

Um zu diesem Zwecke sowohl die Polarisation als die Dextrinbestimmung möglichst exakt ausführen zu können, empfiehlt es sich, die vergorene, geklärte und filtrierte Lösung, je nach dem aus der gefundenen Polarisation annähernd berechneten Dextringehalt durch Eindampfen zu konzentrieren. Man kann zu diesem Zwecke, wie Soxhlet-Sieben angibt, 200 ccm des Filtrates von der zu 250 ccm aufgefüllten Flüssigkeit zu 40 oder aber zu 50 ccm eindampfen.

2. Das Verfahren von König und Karsch bietet beachtenswerte Vorteile in folgender Ausführung: 40 g Honig werden in einem Maßcylinder auf 40 ccm mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Mischung werden 20 ccm in einem 1/4 l-Kolben unter langsamem Zuträufeln und fortgesetztem Umschwenken mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und unter Umschütteln 2—3 Tage stehen gelassen. Von dem nach dieser Zeit herzustellenden Filtrate können 100 ccm nach Verjagung des Alkohols zur Zuckerbestimmung nach Sachse-Soxhlet Verwendung finden, je weitere 100 ccm dienen nach Verdampfen zur Trockne und Wiederaufnahme mit Wasser zur Beobachtung der Polarisation nach vorheriger Behandlung mit Bleiessig u. s. w.

3. Bei dextrinhaltigen Honigen kann am raschesten durch die Beckmann'sche Fällung mittels Barythydrat und Methylalkohol auf die Art des vorhandenen Dextrins geschlossen werden.

Durch quantitative Bestimmung des gewonnenen Niederschlages kann man erkennen, ob Dextrine des Stärkesirups d. h. höhermolekulare Dextrine, in solcher Menge vorhanden sind, daß man auf einen Zusatz von Stärkesyrup schließen kann.

Qualitative Prüfung nach Beckmann: Man bringt in ein Reagensglas 5 ccm einer 20%-igenIoniglösung, versetzt sie mit 3 ccm Barythydratlösung (2 g $Ba(OH)_2$ zu 100 ccm) und fügt zu der noch klaren Mischung sofort auf einmal 17 ccm Methylalkohol. Liegt reiner Honig vor, so bleibt die Mischung beim Umschütteln klar, oder wird nur wenig getrübt. Bei starker, flockiger Trübung oder Niederschlag ist auf Zusatz von Stärkesirup, Stärkezucker oder Dextrin des Handels zu schließen.

Die quantitative Bestimmung erfolgt ebenso, nur nimmt man bei geringer Trübung konzentriertere (bis 50%-ige) Iloniglösungen. Der Niederschlag wird in einen bei 55—60° getrockneten Gooch'schen Tiegel gebracht und dann mit 10 ccm Methylalkohol und 10 ccm Äther gewaschen, bei 55 bis 60° getrocknet und gewogen. Nach Beckmann geben 5 ccm einer 5%-igen Stärkesiruplösung 0,116 g Fällung; durchschnittlich berechnet sich auf 1 g Sirup 0,455 g Fällung. 5 ccm einer 5%-igen Stärkezuckerlösung geben 0,036 g Fällung; durchschnittlich gibt 1 g Stärkezucker 0,158 g Fällung. (Die Durchschnitte sind aus Versuchen mit 5, 10 und 15%-igen Lösungen berechnet.)

Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens der nach der Gärung bleibenden Dextrine wird im Zusammenhalt mit dem Fällungsergebnis nach Beckmann einen sicheren Schluß auf die Abstammung der Dextrine zulassen.

9. Bestimmung des Stickstoffes.

Die Stickstoffbestimmung geschieht nach Kjeldahl. (Vergl. „Vereinbarungen" Heft I, S. 2.)

10. Bestimmung der freien Säure.

10 g Honig werden in 50—100 ccm Wasser gelöst. Die Menge der freien Säure wird mittels $^{1}/_{10}$ N.-Kalilauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator bestimmt und als Ameisensäure berechnet.

11. Herstellung einer einheitlichen Lösung.

Da durch Auskrystallisieren von Glykose oft eine Entmischung des Honigs eintritt, so empfiehlt es sich, um stets eine einheitliche Lösung zur Verfügung zu haben, 125 g Honig mit Wasser zu 375 ccm zu lösen, das spezifische Gewicht dieser Lösung zu bestimmen und ferner 300 g dieser Lösung (= 100 g Honig) zu 1 Liter aufzufüllen und von dieser Lösung entsprechende Mengen zu den Untersuchungen zu verwenden. Zur Verhütung einer Zersetzung empfiehlt es sich, die Lösung mit 10 Tropfen Formalinlösung (40 %-ig) zu versetzen; dabei ist zu berücksichtigen, daß eine derartig haltbar gemachte Lösung nicht zur Bestimmung des Säuregehaltes verwendet werden kann.

II. Mikroskopische Untersuchung.

Zum Zwecke der mikroskopischen Untersuchung des Honigs werden 50 g Honig in Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert oder zweckmäßiger zentrifugiert. Der erhaltene unlösliche Rückstand wird mikroskopiert.

Beurteilung.

Reine Naturhonige enthalten meistens vereinzelte kleinste Wachspartikelchen, sowie jederzeit Pollenkörner.

Da diese Bestandteile aber auch bei Kunsthonigen als künstliche Zusätze beobachtet wurden, anderseits aber selbstredend auch bei Mischungen von echtem und Kunsthonig vorkommen, so kann das Auftreten derselben kein Merkmal für die Reinheit eines Bienenhonigs bilden, wohl aber das Fehlen ein Zeichen dafür sein, daß Kunsthonig vorliegt.

1. Das spezifische Gewicht der wässerigen Honiglösung 1:2 soll nicht unter 1,11 betragen, nach der Halenke-Möslinger'schen Tabelle entsprechend 21,5 % Wasser im Honig.

2. Der Gehalt an Mineralbestandteilen schwankt im allgemeinen von 0,1—0,8 %; reine Honige enthalten meistens 0,1—0,35 %. Honigtau vor allem erhöht den Gehalt an Mineralbestandteilen. Ausländische Honige, besonders italienische, haben oft einen weit niedrigeren Gehalt an Mineralstoffen.

3. Die Honige sind in der Regel mehr oder weniger stark linksdrehend, doch gibt es auch rechtsdrehende Honige, und zwar namentlich sind dies Coniferen- und Honigtau-Honige. Es muß ferner berücksichtigt werden, daß sich, insbesondere bei dünnflüssigen Honigen unter Umständen krystallinische Ausscheidungen absetzen, die vorwiegend aus Glykose bestehen und rechtsdrehend sind.

Direkt oder nach der Inversion linksdrehende Honige können nach der Vergärung infolge eines geringen Dextringehaltes rechts drehen. Die Linksdrehung eines Honigs schließt daher das Vorhandensein von Dextrinen nicht aus.

Kleine Mengen von Saccharose setzen ebenfalls nur die Linksdrehung des Honigs herab, größere bewirken Rechtsdrehung. Solche Honige zeigen nach der Inversion entweder eine Zunahme der Linksdrehung, oder eine Umwandlung der Rechtsdrehung in Linksdrehung.

Erhebliche Mengen von Dextrinen machen den Honig rechtsdrehend. Diese Rechtsdrehung verschwindet nicht nach der Inversion.

4. Der Gehalt des Honigs an Saccharose soll 10 % nicht überschreiten [1]).

5. Enthält der Honig weniger als 1,5 % Nichtzucker, berechnet aus der Differenz von Gesamtzucker und Trockensubstanz, so ist auf Zusatz von künstlichem Invertzucker, Saccharose oder Glykose zu schließen.

6. Beträgt die Rechtsdrehung der 10 %-igen vergorenen Honiglösung mehr wie +1 Kreisgrad bei Anwendung des 200 mm-Rohres und gibt der Honig die qualitativen Dextrinreaktionen, so besteht der Verdacht, daß der Honig mit Stärkezucker oder Stärkesirup verfälscht ist.

Zeigt das nach der Vergärung quantitativ bestimmte Dextrin ein spezifisches Drehungsvermögen, das dem der Dextrine des Stärkesirups ähnlich oder gleich ist (zwischen $[\alpha]_D = +170$ bis $+193^0$) und werden nach der Beckmann'schen Methylalkohol-Barytfällung mehr als Spuren eines Niederschlages erhalten, so liegen Dextrine des Stärkesirups oder Stärkezuckers vor.

Für 0,9 g Barytniederschlag berechnet sich 1 g dieser Dextrine.

Beckmann erhielt für 1 g Stärkesirup 0,455 g Fällung und für 1 g Stärkezucker 0,158 g Fällung. Da Stärkesirup durchschnittlich 40—50 % und Stärkezucker etwa 16 % Dextrine enthält, so berechnet sich für die Dextrine derselben ebenfalls eine annähernd gleiche Fällung wie für die reinen Dextrine des Stärkesirups und Stärkezuckers. Es kann somit aus der bestimmten Barytfällung auf die Menge des zugesetzten Stärkesirups bezw. Stärkezuckers geschlossen werden.

7. Künstliche Färbung des Honigs ist als Verfälschung anzusehen.

8. Es ist wünschenswert, daß durch gesetzliche Regelung die Bezeichnung „Honig" für Kunstprodukte in jeder Verbindung (z. B. auch „Zuckerhonig") verboten wird.

Literatur.

Zur Ergänzung der in den „Vereinbarungen" aufgeführten Literatur seien die nachfolgenden neueren Arbeiten über Honig hier ausgeführt:

1. Kgl. Belgische Verordnung vom 27. April 1896. — Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 1897, **21**, 1047; diese Zeitschrift 1898, **1**, 372.
2. P. Degener: Über Tafelhonig. — Pharmazeutische Ztg. 1898, **43**, 427; diese Zeitschrift 1899, **2**, 162.
3. H. Gühler: Über Tafelhonig und dessen Herstellung. — Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1898, **4**, 676—685; diese Zeitschrift 1899, **2**, 162.
4. C. Hoitsema: Honiganalyse. — Zeitschr. analyt. Chem. 1899, **38**, 439—441; diese Zeitschrift 1900, **3**, 365.
5. Haenle: Beitrag der Kenntnis des Honigs. — Pharm.-Ztg. 1899, **44**, 742; diese Zeitschrift 1900, **3**, 366.
6. A. Bömer: Gefärbter Honig. — Diese Zeitschrift 1901, **4**, 364.
7. Heckmann: Gefärbter Kunst-Honig. — Diese Zeitschrift 1901, **4**, 543.
8. Ley: Über Honig von citronengelber Farbe. — Diese Zeitschrift 1901, **4**, 828.
9. A. Hilger: Zur Untersuchung und Beurteilung des Honigs. — Diese Zeitschrift 1901, **4**, 1065.
10. W. Bräutigam: Ein Beitrag zur Honigprüfung. — Pharmazeutische Ztg. 1902, **47**, 109; diese Zeitschrift 1902, **5**, 622.
11. H. Ley: Mel und Mel depuratum D. A. B. IV. — Pharmazeutische Ztg. 1902, **47**, 227—228; diese Zeitschrift 1902, **5**, 623.

[1]) Jedoch sind vereinzelt auch schon höhere Gehalte an Saccharose im natürlichen Honig gefunden worden. Vergl. z. B. Bensemann, Zeitschr. für angew. Chemie 1888, 117 und v. Lippmann, ebendort 1888, 633.

12. R. Frühling: Honiganalysen. — Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1901, **7**, 385—386; diese Zeitschrift 1902, **5**, 623.
13. Druckschrift des Kaiserlichen Gesundheitsamtes über den Verkehr mit Honig. — Diese Zeitschrift 1903, **6**, 553.
14. A. Beythien, H. Hempel, P. Bohrisch: Über Honig. — Jahresbericht des städtischen Untersuchungsamtes Dresden 1902; diese Zeitschrift 1903, **6**, 554.
15. J. Langer: Fermente im Bienenhonig. — Schweizer. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903, **41**, 17—18; diese Zeitschrift 1903. **6**, 1010.
16. E. v. Raumer: Über den Einfluß der Fütterung von Rohrzucker und Stärkesirup auf die Beschaffenheit des Honigs. — Zeitschr. analyt. Chem. 1902, **41**, 333—350; diese Zeitschrift 1903, **6**, 1010.
17. H. Leffmann: Notiz über Honig. — Analyst 1902, **27**, 355—357; diese Zeitschrift 1903, **6**, 1011.
18. R. Racine: Etwas über Honiguntersuchung und Honigverfälschung. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1902, **8**, 281—286; diese Zeitschrift 1903, **6**, 1012.
19. G. Marpmann: Beiträge zur Honiguntersuchung. — Schweizer. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902, **40**, 590—591; diese Zeitschrift 1903, **6**, 1012.
20. G. Marpmann: Zur Honiguntersuchung. — Pharmazeutische Ztg. 1902, **47**, 748; diese Zeitschrift 1903, **6**, 1012.
21. K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg: Honig. — IV. Bericht des Hygien. Instit. Hamburg 1900—1902, 70; diese Zeitschrift 1904, **7**, 310.
22. Frank, Th. Shutt und A. T. Charron: Über die Bestimmung des Wassergehaltes in Honig. — Chem. News 1903, **87**, 195—196 und 210—212; diese Zeitschrift 1904, **7**, 310.
23. E. Carpiaux: Analyse eines Kongo Honigs. — Bull. Assoc. Belge Chim. 1903, **17**, 32 bis 35; diese Zeitschrift 1904, **7**, 311.
24. Albert E. Leach: Die Bestimmung von Handelsglykose in Melasse, Sirup und Honig. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, **25**, 982—987; diese Zeitschrift 1904, **7**, 705.
25. A. Hilger: Zur Kenntnis der im rechtsdrehenden Coniferen-Honig vorkommenden Dextrine. — Diese Zeitschrift 1904, **8**, 110.
26. Axenfeld: Invertin im Honig und im Insektendarm. — Zentralbl. Physiol. 1903, **17**, 268—269; diese Zeitschrift 1904, **8**, 518.
27. G. Marpmann: Beiträge zur Prüfung und Beurteilung des Bienenhonigs. — Pharmazeutische Ztg. 1903, **48**, 1010; diese Zeitschrift 1904, **8**, 518.
28. H. Ley: Ein Beitrag zur Honigfälschungsfrage. — Pharmazeutische Ztg. 1904, **48**, 603 bis 604; diese Zeitschrift 1904, **8**, 519.
29. H. Lührig: Kunsthonig. — Bericht des chem. Untersuchungsamtes Chemnitz 1904, 27; diese Zeitschrift 1905, **9**, 741.
30. A. Beythien: Neuere Honigsurrogate. — Diese Zeitschrift 1905, **10**, 14.
31. v. Raumer: Die Verwendung der Gärmethoden im Laboratorium, ein Beitrag zur Kenntnis des Stärkesirups. — Diese Zeitschrift 1905, **9**, 705—726.
32. W. Kühn: Giftiger Honig. — Pharmaceutische Ztg. 1905, **50**, 642; diese Zeitschrift 1906, **12**, 566.
33. P. Lehmann und H. Stadlinger: Polarimetrische Bestimmung der Zuckerarten im Honig. — Diese Zeitschrift 1907, **13**, 397.

Diskussion:

Herr Zimmermann-Freiburg i. B. macht folgende Vorschläge:

I. Begriffserklärung: „Honig ist das den Pflanzenstoffen entstammende, von den Bienen gesammelte und verarbeitete Erzeugnis des Bienenvolkes."

II. Die Gewinnung des Honigs zum Gebrauche für den Menschen besteht lediglich in der Veränderung der örtlichen Lage des Honigs und erfolgt:

1. teils durch Entnehmen des Honigs mit dem Wachse selbst,
2. durch Trennung von Wachs und Honig ohne chemische Veränderung des letzteren.

Im Inlande wird der Honig größtenteils durch Zentrifugieren (auf kaltem Wege) vom Wachse getrennt. (Schleuderhonig).

Außerdem gibt es in der Bienenwirtschaft im Hinblick auf die Gewinnungsart weiter:

1. Wabenhonig, (Scheibenhonig) vom Wachs nicht getrennter Honig.
2. Leckhonig, aus Waben ausgetropfter Honig.
3. Preßhonig, durch Pressen der Waben gewonnen (auf kaltem Wege).
4. Seimhonig, durch gelindes Anwärmen und nachfolgendes Auspressen der Honigwaben von den letzteren getrennter Honig.
5. Landhonig, durch Schmelzen der Waben gewonnen,
6. Stampfhonig (zerstampfte Honig- und Pollenwaben als Bienenfutter).

III. Die Fälschungen des Honigs erfolgen hauptsächlich:

1. durch Verabreichen von Süßstoffen, die nicht Honig sind, an die Bienen in- oder außerhalb des Stockes ohne Vorhandensein einer bienenwirtschaftlichen Notwendigkeit.
2. durch Zusatz von Zuckerstoffen zu Honig.
3. Durch Verschnitt von inländischen Honigen mit minderwertigen ausländischen.

IV. Ein Honig, der mit ekelhaften Fremdkörpern z. B. toten Bienen, oder Teilen, oder Ausflüssen von solchen vermengt ist oder war, ist ein verdorbener Honig.

Dr. von Raumer hält die Definition „natürliche Pflanzensäfte" für bedenklich, da Rohrzucker z. B. auch aus natürlichem Pflanzensaft stamme.

Dr. Juckenack glaubt, daß die Definition auch für Wachs zutreffe.

Herr Fleischmann-Sondershausen schlägt vor, zu sagen: „aus den unveränderten, der Natur durch die Biene entnommenen Säften der Pflanze".

Dr. Stadlinger macht darauf aufmerksam, daß die Bedeutung des Coniferenhonigs überschätzt werde.

Herr Kratzer-Frauensattling will nur eine Definition des Begriffes Honig schlechtweg. Die Bezeichnung Blütenhonig sei nicht immer zutreffend, da auch Gemische vorkommen.

Dr. Neuhoff schlägt vor zu sagen: „Honig ist der von den Arbeitsbienen aus den verschiedensten Blüten oder Säften lebender Pflanzen u. s. w."

Der Vorsitzende bittet über die Definition in den Vorschlägen des Ausschusses abzustimmen. (Angenommen.)

Dr. von Raumer erklärt sich mit den übrigen Zusatzvorschlägen des Herrn Zimmermann zu 2, 3 und 4 einverstanden.

Dr. Grünhut macht darauf aufmerksam, daß dann das Mel depuratum des deutschen Arzneibuches wegfalle.

Dr. Juckenack erklärt, daß Mel depuratum kein Nahrungs- oder Genußmittel sei.

Der Vorsitzende bittet über die Absätze 2—5 abzustimmen. (Angenommen.)

Dr. Bömer schlägt vor, Einzelfragen bis zum nächsten Jahre aufzuschieben.

Der Vorsitzende stimmt zu.

Dr. Juckenack hält die Bestimmung der spezifischen Drehung des invertierten Extraktes für wertvoll.

Dr. von Raumer kann nicht zustimmen; diese Bestimmung habe nur Zweck bei Verfälschungen mit Stärkesirup.

Dr. Juckenack betont, daß die spezifische Drehung doch immer darauf schließen lasse, ob ein normales Erzeugnis vorliege oder nicht.

Prof. Rupp weist auf den Wert der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit auch bei Honig hin.

Dr. von Raumer glaubt, daß hierüber noch zu wenig Erfahrung vorliege.

Dr. Baier ist für Annahme der Bestimmung der spezifischen Drehung nach Juckenack.

Dr. Grünhut führt aus, daß, wenn nach dem Verfahren von Juckenack ein negatives Ergebnis erzielt werde, andere Bestimmungen, wie die Fällung nach Beckmann nicht ausgeführt zu werden brauchen, da dann Stärkesirup sicher abwesend sei.

Dr. Juckenack empfiehlt unter No. 4 des Abschnittes „Untersuchung" die Bestimmung der spezifischen Drehung des wasserfreien invertierten Honigs aufzunehmen.

Dr. W. Fresenius stimmt zu.

Dr. Farnsteiner hält es für zweckmäßiger, die amtliche Zuckertabelle für die Berechnung der Trockensubstanz im Honig aus dem spezifischen Gewichte der Honiglösung anzuwenden, als die Tabelle von Halenke und Möslinger. Ein Mangel der letzteren sei, daß sie nur bis zum spezifischem Gewicht 1,11 reiche, sodaß ein großer Teil der Werte durch Extrapolation gefunden werden müsse. Wie K. Windisch in seiner bekannten Arbeit wahrscheinlich gemacht habe, liefere die Tabelle zu hohe Werte und zwar betragen die Unterschiede für Lösungen der in Betracht kommenden Konzentration gegenüber der amtlichen Zuckertabelle etwa 0,3%. Auf Honig umgerechnet erhöhen sie sich auf 0,8—1%. Solche Unterschiede müßten natürlich auch in dem Wert für den berechneten Nichtzucker hervortreten. Wenn eingewendet werde, daß der Honig im wesentlichen Invertzucker enthalte, die Tabelle von Halenke und Möslinger durch Untersuchung von Mosten abgeleitet sei, die auch den Zucker hauptsächlich als Invertzucker enthalten, während die amtliche Zuckertabelle für Saccharoselösungen bestimmt sei, so sei zu erwidern, daß einerseits die Moste außer Invertzucker noch sehr erhebliche Mengen von organischen Säuren und anderen organischen Nicht-Zuckerstoffen enthalten, außerdem auch erheblich reicher an Mineralstoffen seien, als entsprechende Honiglösungen. Andererseits gelte die Saccharose-Tabelle auch mit ausreichender Genauigkeit für Invertzucker. Invertiert man nämlich eine Saccharoselösung, so steigt das spezifische Gewicht; der Zuwachs entspricht jedoch genau der durch die Inversion bewirkten Vermehrung des Gewichtes. Eine Benutzung der beiden Tabellen nebeneinander erscheine nur dann zulässig, wenn Angaben über die benützte Tabelle gemacht werden.

Dr. von Raumer glaubt, daß die amtliche Zuckertabelle nur für Saccharose gelte.

Dr. Grünhut ist der Ansicht, daß der Benutzung der amtlichen Zuckertabelle nichts entgegensteht. Die direkte gewichtsanalytische Wasserbestimmung gebe keine genauen Werte und sei besser ganz fallen zu lassen.

Dr. Farnsteiner stimmt dem zu.

Dr. von Raumer betont, daß alle Bestimmungen in der Lösung 1 + 2 vorgenommen werden sollen.

Dr. Stadlinger schlägt vor, im Abschnitte „Untersuchungsverfahren" nähere Anweisungen darüber zu geben, in welcher Weise die analytischen Daten bei der Analysenaufstellung niedergelegt werden sollen; ab als „g in 100 ccm" oder als Gewichts- oder Volumprozente. Beim Abschnitte „Beurteilung" sei von % die Rede, was ohne weiteres Volum- oder Gewichtsprozente, keinesfalls aber die gebräuchlichen Angaben „g in 100 ccm" voraussetze.

Dr. Bömer weist darauf hin, daß in den „Vereinbarungen" ein Widerspruch insofern vorliege, als bei der Beurteilung des Wassergehaltes angegeben sei, daß dem spezifischen Gewicht von 1,11 ein Wassergehalt von 25% entspreche. Dies treffe aber nicht zu, sondern einem spezifischen Gewicht von 1,11 entspreche nach der Tabelle von K. Windisch ein Wassergehalt von 22,5 und nach der Tabelle von Halenke und Möslinger ein solcher von 21,5%. Es müsse also eine Entscheidung darüber getroffen werden, ob man das spezifische Gewicht 1,11 oder den Wassergehalt von 25% der Beurteilung zugrunde legen solle.

Dr. Grünhut beantragt zu No. 8 des Abschnittes „Beurteilung": Es ist wünschenswert, daß durch gesetzliche Regelung die Bezeichnung „Honig" für Kunstprodukte in jeder Verbindung (z. B. auch „Zuckerhonig" u. s. w.) verboten und daß ebenso der Gebrauch des Wortes Honig überhaupt in Anpreisungen und auf Ettiketten von Kunstprodukten untersagt wird. (Zustimmung.)

Dr. Warmbrunn glaubt, daß die ausländischen Honige nicht die besten seien und fragt, ob man eine Möglichkeit habe, das Publikum hierüber aufzuklären.

Dr. W. Fresenius ist der Ansicht, daß kein ausländischer Honig als deutscher Honig verkauft werden dürfe.

Dr. Juckenack betont, daß diese Frage nur gesetzlich geregelt werden könne und daß wir darauf keinen Einfluß haben.

Dr. Thomae wünscht unter No. 7 des Abschnittes „Beurteilung" statt „Künstliche Färbung des Honigs ist als Verfälschung anzusehen" zu setzen „Künstliche Färbung oder Aromatisierung des Honigs ist als Verfälschung anzusehen".

Herr Zimmermann erklärt, daß künstliches Honigaroma in großen Mengen hergestellt und verwendet werde.

Herr Pilgram-Dinkelsbühl teilt mit, daß ausländische, namentlich australische Honige auf elektrolytischem Wege entfärbt werden und fragt, ob diese Entfärbung als Verfälschung zu betrachten sei.

Dr. von Raumer glaubt, daß eine solche Entfärbung nicht nachweisbar sein werde.

Herr Zimmermann ist der Ansicht, daß jede Entfärbung von Honig grundsätzlich unzulässig sei.

Dr. Tillmans gibt zu, daß die Entfärbung sicher eine Verschlechterung des Honigs bedeute.

Herr Kratzer-Frauensattling bittet um eine Äußerung dahingehend, es solle klar ausgedrückt werden, daß es nicht möglich ist, Honig künstlich herzustellen.

Dr. von Raumer erwidert, daß man dies ruhig aussprechen könne.

Es folgt der Vortrag:

Welche Anforderungen sind von der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle an die alkoholfreien Getränke zu stellen?

Von

A. Beythien in Dresden.

Der zur Zeit überaus moderne Kampf gegen den Alkohol hat in den letzten Jahren unleugbare Erfolge gezeitigt. Mehr und mehr macht sich in weiten Kreisen der Bevölkerung das Bedürfnis nach einem brauchbaren Ersatz für die alkoholischen Genußmittel geltend, und über Nacht ist eine ganze neue Industrie emporgeblüht,

die Industrie der „alkoholfreien Getränke". Ihre Erzeugnisse haben bei den Vertretern der Nahrungsmittelkontrolle bislang anscheinend wenig Beachtung gefunden. Nur von vereinzelten Autoren sind Untersuchungen über die Zusammensetzung alkoholfreier Getränke veröffentlicht worden, und auch die Anhänger der Mäßigkeitsbestrebungen selbst haben sich im allgemeinen wenig um ihre Beschaffenheit bekümmert und sich meist mit dem Nachweis der Alkoholfreiheit zufrieden gegeben. Erst seit dem vorigen Jahre scheint sich in den Reihen der letzteren ein Umschwung zu vollziehen. Man ist, dank den Veröffentlichungen von Brauereien, Gastwirten und anderen Interessenten, dahinter gekommen, daß zahlreiche außerordentlich minderwertige Fabrikate zu unverhältnismäßig hohen Preisen auf den Markt geworfen werden, und in der Befürchtung, daß hierdurch die Bekämpfung des Alkoholgenusses erschwert werden könne, wünscht man einen Schutz gegen diese Übervorteilung. Veranlaßt durch den Antrag eines Mitgliedes des Deutschen Zentralverbandes, daß bei der Reichsregierung ein gesetzliches Verbot sämtlicher Surrogate, nämlich der künstlichen Farbstoffe, Fruchtessenzen, Süß- und Schaummittel bei der Herstellung alkoholfreier Getränke angestrebt werden möchte, hat der Sächsische Landesverband gegen den Mißbrauch geistiger Getränke unsere Vereinigung ersucht, diese Angelegenheit auf die Tagesordnung der diesjährigen Hauptversammlung zu setzen. Auf seiner letzten Sitzung in Mainz hat der Ausschuß beschlossen, dieser Anregung Folge zu geben und mich mit der Erstattung des Referates beauftragt.

Wenn wir uns nun zunächst fragen, ob die amtliche Nahrungsmittelkontrolle überhaupt Veranlassung hat, sich mit diesem Gegenstande zu befassen, so glaube ich der Zustimmung der Fachgenossen dahin sicher zu sein, daß diese Frage allerdings zu bejahen ist. Die alkoholfreien Getränke sind Genußmittel und als solche den Bestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes unterworfen. Die mit der Überwachung des Lebensmittelverkehrs betrauten Behörden und ihre technischen Untersuchungsstellen können sich also nicht wohl der Verpflichtung entziehen, auch auf diesem Gebiete eine Übervorteilung des Publikums zu verhindern, und für eine normale Beschaffenheit und zweckentsprechende Bezeichnung dieser Erzeugnisse Sorge zu tragen.

Der praktischen Durchführung dieser Aufgabe stehen aber leider gewisse Hindernisse entgegen, und vor allem können wir uns keinem Zweifel darüber hingeben, daß ein fester Begriff der normalen Beschaffenheit, welcher jeder Beurteilung von Nahrungsmitteln im Sinne des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 zu Grunde gelegt werden muß, für die Mehrzahl der alkoholfreien Getränke zur Zeit nicht besteht. Das erscheint auch durchaus erklärlich. Denn ein solcher Begriff, welcher sich bei unseren bekanntesten Nahrungs- und Genußmitteln, z. B. dem Brot, den Eiernudeln, dem Bier und Wein erst im Laufe der Jahrhunderte allmählich herausgebildet hat, kann naturgemäß bei einer erst wenige Jahre alten Industrie noch nicht vorhanden sein. Damit ist aber andererseits natürlich nicht gesagt, daß nun alles, was die Industrie uns bietet, von normaler Beschaffenheit sein müsse. Vielmehr wird es Aufgabe der Nahrungsmittelkontrolle sein, bei neuen Erfindungen der Industrie unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Interessen von Produzenten und Käufern eine neue Grundlage für die Beurteilung zu schaffen. Anhaltspunkte für ein derartiges Unterfangen sind ja bei den alkoholfreien Getränken bereits in größerer Zahl gegeben. Verschiedene derselben lehnen sich an bereits seit längerer Zeit im Verkehr befindliche Genußmittel, wie Bier, Wein und Fruchtsäfte an. Ein Vergleich dieser mit den älteren Produkten von feststehender Definition wird über die zu stellenden Anforderungen Klarheit ver-

schaffen. Ferner wird es möglich sein, mit Unterstützung der reellen Fabrikantenkreise gewisse unwahre oder zur Täuschung geeignete Bezeichnungen und Anpreisungen zu verhindern und auf diese Weise zu einem neuen Begriff der normalen Beschaffenheit zu gelangen.

Voraussetzung für ein solches Vorgehen ist die genaue Kenntnis des Bestehenden, und es erscheint daher angezeigt, zunächst einmal in großen Zügen einen Überblick über die zur Zeit im Handel befindlichen alkoholfreien Getränke zu geben. Hinsichtlich der Einzelheiten, besonders der chemischen Zusammensetzung, gestatte ich mir auf meinen in den Abhandlungen der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft „Isis" in Dresden veröffentlichten Vortrag [1]) zu verweisen, welcher sich im Besitze der meisten Mitglieder befindet.

Nach der Art des Ausgangsmaterials lassen die alkoholfreien Getränke sich in vier Hauptgruppen einteilen, nämlich die sogenannten alkoholfreien Biere und Weine, ferner die aus dem Safte von Äpfeln und einigen Beerenfrüchten hergestellten Getränke und schließlich Erzeugnisse von der Art der künstlichen Brauselimonaden.

Mit dem Namen „**Alkoholfreie Biere**" wurden ursprünglich Getränke belegt welche man aus den Rohstoffen der Bierbereitung, also aus Malz, Hopfen und Wasser, hauptsächlieh nach drei prinzipiell verschiedenen Verfahren herstellte. Nach dem einen befreit man vergorene Biere durch Kochen oder Durchleiten eines lufthaltigen Wasserdampfstromes von ihrem Alkoholgehalte. Nach dem zweiten Verfahren werden gehopfte und mit Kohlensäure gesättigte Malzauszüge durch Pasteurisieren oder Sterilisieren keimfrei gemacht, und schließlich hat man versucht, gewisse Gruppen von Mikroorganismen und Enzymen heranzuziehen, welche zwar wie die Hefe eine Zerlegung des Zuckers bewirken, aber nicht gleich dieser Alkohol, sondern andere Gärungsprodukte, wie Milchsäure und Citronensäure, neben der Kohlensäure erzeugen.

Alle diese Erzeugnisse beruhen auf durchaus reeller Grundlage, und nur ihr Name wird bei manchem Fachgenossen auf Widerspruch stoßen. Gewiß mit vollem Recht, denn Bier ist nun einmal das durch alkoholische Gärung gewonnene Getränk. Der Alkoholgehalt ist mit dem Begriffe seiner normalen Beschaffenheit untrennbar verbunden, und die Bezeichnung „Alkoholfreies Bier" stellt daher eigentlich, wie schon das Kaiserliche Patentamt entschieden hat [2]), eine Contradictio in adjecto dar. Aber wenn wir die Sache vom Standpunkte derjenigen Leute aus betrachten, welche diese Getränke genießen, und schließlich auch vom Standpunkte des Nahrungsmittelgesetzes aus, so brauchen wir, glaube ich, diesem Punkte keine allzugroße Bedeutung beilegen. Für die Bestrebungen der Mäßigkeitsfreunde ist dieser Name ja nichts als eine gewisse „pia fraus", mit deren Hilfe vielleicht der eine oder andere Verehrer des Alkohols in ihre Reihen gezogen werden kann, während eine Täuschung damit wohl kaum beabsichtigt ist. Für die Beurteilung vom Standpunkte des Nahrungsmittelgesetzes erscheint mir aber ausschlaggebend, daß die Bezeichnung zu einer Täuschung der Konsumenten gar nicht geeignet ist, daß wenigstens von den Gerichten der Zusatz „alkoholfrei" als zur Aufklärung der Käufer ausreichend erachtet werden wird. Immerhin gebe ich gerne zu, daß die Einführung einer anderen Bezeichnung wie „sterilisierte Bierwürze", „Malzgetränk" oder ähnliche wünschenswert sein würde.

---

[1]) Abhandlungen der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis, Dresden. 1906, Heft II, Seite 70—90.

[2]) Wochenschrift für Brauerei 1899, **16**, 159.

Zurzeit ist die Erledigung dieser Frage übrigens noch nicht besonders dringlich, weil eigentliche alkoholfreie Biere bislang erst wenig Eingang im Handel gefunden haben, wenngleich die Erfinder eifrig bestrebt sind, die vorhandenen Schwierigkeiten zu beseitigen, und sich, nach der Zahl der erteilten Patente zu urteilen, auf dem besten Wege befinden. Der Grund, welcher mich bestimmte, gerade diese Erzeugnisse etwas eingehender zu behandeln, war vielmehr der, daß sie als Typus der ersten Gruppe alkoholfreier Getränke angesehen werden können und damit die Festlegung des Begriffs der normalen Beschaffenheit gestatten. Charakteristisch für sie ist die Bereitung aus Malz, und man wird daher die Definition aufstellen können: Alkoholfreie Biere oder Malzgetränke sind Erzeugnisse, welche im wesentlichen aus Wasser, Hopfen und Malz, eventuell unter teilweisem Ersatz des Malzes durch Zucker hergestellt worden sind und keinen Alkohol enthalten. Über den Mindestdehalt an Malz läßt sich ja noch reden, ich möchte aber doch vorläufig empfehlen, daß wenigstens die Hälfte des Extraktes dem Malz entstammen muß.

Wenn man an der Hand dieser Begriffsbestimmung, welche den Erwartungen des Publikums einigermaßen entsprechen dürfte, die im Handel befindlichen Malzgetränke betrachtet, so erkennt man bald, daß die Mehrzahl derselben den bescheidensten Anforderungen nicht genügt. Entweder enthalten sie zwar Malz, dann sind es aber gewöhnliche schwach eingebraute Biere, welche nach Alkoholgehalt und Stammwürze dem sogenannten Einfach-Bier nahestehen und zu Unrecht als alkoholfrei bezeichnet werden. Oder sie sind zwar alkoholfrei, dann enthalten sie aber Malz gar nicht oder nur in minimalen Spuren und stellen im wesentlichen nichts als braungefärbte aromatisierte Zuckerlösungen dar. Als bekanntere Vertreter dieser Gruppe nenne ich, um nur einige herauszugreifen, Malzol, Methbräu, Methon, Hopkos, Champagner-Weiße, Malz-Labsan, Dr. Kretzschmar's Malz-Braune. Nur in seltenen Fällen ist ein strafrechtliches Einschreiten gegen diese Erzeugnisse von Erfolg gewesen. So haben die Dresdener Gerichte den Vertreter des Methbräues wegen des Verkaufs nachgemachter Genußmittel verurteilt, und Dr. Kretzschmar's Malz-Braune hat sich eine Umtaufe in die harmlosere „Bierersatz-Brause" gefallen lassen müssen. Aber in anderen Fällen, z. B. beim Malz-Labsan, ist von der Kgl. Staatsanwaltschaft ein Einschreiten abgelehnt worden, trotzdem die Bezeichnung und Art der Anpreisung für zur Täuschung des Publikums geeignet erklärt wurde. Der Begriff der Nachahmung erfordert eben das Vorhandensein eines normalen Vorbildes, und da echtes Malz-Labsan nicht existiert, kann es auch kein nachgemachtes geben. Andererseits kann man es aber den rellen Brauereien gewiß nicht verdenken, wenn sie gegen die Konkurrenz solcher Produkte, welche vielfach unter der Devise: „Hopfen und Malz, Gott erhalt's!" in die Welt hinausgehen, Widerspruch erheben. Und schon aus diesem Grunde, welcher mit der in den Motiven ausgesprochenen Zweckbestimmung des Nahrungsmittelgesetzes: Hebung von Treu und Glauben in Handel und Verkehr, übereinstimmt, erscheint die Aufstellung eines Normalbegriffes dringendgeboten.

Von größerer Bedeutung für den Konsum sind die sogenannten **„Alkoholfreien Weine"** geworden, um deren Herstellung sich besonders Professor Müller-Thurgau verdient gemacht hat. Zwar gilt bezüglich ihres Namens dasselbe wie bei den alkoholfreien Bieren, denn alkoholfreien Wein gibt es streng genommen nicht, und die Bezeichnung „Pasteurisierter Most" oder „Traubensaft" würde daher treffender sein; ich glaube aber doch, aus den vorhin angeführten Gründen dieser Frage keine allzu große

Bedeutung beilegen zu sollen. Wichtiger erscheint mir hingegen die Forderung, daß Erzeugnisse, welche normalerweise entweder nach dem Vorschlage von Müller-Thurgau durch Pasteurisieren von unvergorenem Traubensaft, oder nach einem neueren Verfahren durch Entgeisten bereits vergorener Weine gewonnen werden, auch wirklich natürlichen Traubensaft enthalten und nicht aus Spiritus, Farbe u. s. w. künstlich zusammengemanscht sind. Allerdings wird man ihnen gegenüber nicht einen rein puristischen Standpunkt einnehmen, sondern den Fabrikanten gewisse Zugeständnisse machen müssen. Manche unserer Moste sind zum direkten Genuß zu sauer und man kann daher nach Analogie des Gallisierens nicht umhin, einen Zusatz von Zucker nachzulassen, vielleicht mit der in § 2 Z. 4 des Weingesetzes gemachten Einschränkung, daß dadurch keine erhebliche Vermehrung herbeigeführt wird. Die Durchführung einer derartigen Forderung dürfte schon bei der bisherigen Praxis der Rechtsprechung kaum auf besondere Schwierigkeiten stoßen.

Was vom Traubensafte gilt, muß logischerweise auch auf die anderen Fruchtsaftgetränke ausgedehnt werden, von denen die aus **Apfelsaft** hergestellten an erster Stelle zu nennen sind. Bereits jetzt sind eine ganze Anzahl vortrefflicher Erzeugnisse im Handel anzutreffen, welche, aus frischen Äpfeln ausgepreßt, durch Sterilisieren oder Pasteurisieren haltbar gemacht werden und als Repräsentanten der Normalware zu gelten haben. Nur sie können auf den Namen „Apfelsaft" Anspruch erheben. Hingegen entsprechen die bekannten Getränke, welche aus amerikanischem Dörrobst durch Auslaugen oder Auskochen fabriziert werden, diesem Begriff der normalen Beschaffenheit nicht, denn zweifellos wird jeder mit normalem Sprachgefühl begabte Mensch unter „Apfelsaft" nur die aus den Zellen der frischen Früchte ausgepreßte Flüssigkeit, nicht aber einen Dörrobstextrakt verstehen, und verschiedene höhere Gerichtshöfe, mit dem Reichsgericht an der Spitze, haben in diesem Sinne entschieden. Vom hygienischen Standpunkte aus ist dieser Ausgang nur zu begrüßen, denn abgesehen von dem Gehalte des amerikanischen Dörrobstes an schwefliger Säure muß doch auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß einmal die aus Amerika importierten Schalen, Kerngehäuse und sonstigen Abfälle der Ringäpfelfabrikation Verwendung finden könnten. Und daß diese keineswegs immer ein einwandfreies Ausgangsmaterial darstellen, liegt auf der Hand.

Hinsichtlich des chemischen Nachweises von Dörrobst-Extrakten, welchem ich in meinem früheren Vortrage noch ziemlich skeptisch gegenüberstand, möchte ich darauf hinweisen, daß nach der neuen Veröffentlichung Juckenack's[1]), der Schwefelsäuregehalt der Asche möglicherweise wertvolle Aufschlüsse bieten wird.

Die aus anderen Fruchtsäften, wie Heidelbeeren, Preißelbeeren, Kirschen, Johannisbeeren, bestehenden und lediglich durch Pasteurisieren haltbar gemachten alkoholfreien Getränke werden im allgemeinen wie der Apfelsaft zu beurteilen sein. Nur möchte ich auch hier wieder, wie schon beim alkoholfreien Wein, vorschlagen, nicht gar zu rigorose Anforderungen zu stellen, weil bei einigen der erwähnten Obstmoste zur Erzielung eines harmonischen Geschmacks gewisse Zusätze nicht wohl entbehrt werden können. So verlangen die sehr kräftigen, aber herben Heidelbeer- und Johannisbeermoste eine Herabminderung des hohen Säuregehaltes durch Verdünnung mit Wasser und gleichzeitigen Zuckerzusatz. Bei dem ziemlich faden Birnensafte kann nach der Mitteilung von Otto[2]) ein kleiner Zusatz von Citronensäure unter Um-

[1]) Diese Zeitschr. 1906, **12**, 735.
[2]) Diese Zeitschr. 1905, **9**, 272.

ständen von Vorteil sein, und man wird daher diese und ähnliche Manipulationen nicht ohne weiteres als Verfälschung beanstanden, vorausgesetzt natürlich, daß sie keine erhebliche Vermehrung zur Folge haben. Ich würde daher empfehlen, auch solche Erzeugnisse bis auf weiteres noch als „sterilisierte Moste" passieren zu lassen und vielleicht nur die Bezeichnung „naturrein" den gänzlich unveränderten Säften vorzubehalten.

Die alkoholfreien Getränke der letzten Gruppe endlich gehören zu den Brauselimonaden, und zwar der überwiegenden Mehrzahl nach zu den sogenannten **Künstlichen Brauselimonaden,** und bestehen wie diese im wesentlichen aus aromatisierten Auflösungen von Zucker und organischen Säuren in Wasser, welche mit Kohlensäure imprägniert und mit Teerfarbstoffen künstlich gefärbt worden sind. Die meisten derselben enthalten überdies Saponin oder andere Schaumerzeugungsmittel, während natürliche Fruchtsäfte im allgemeinen gar nicht oder doch nur in Spuren zugegen sind. Ein näheres Eingehen auf diese Erzeugnisse erscheint entbehrlich, weil der Begriff der normalen Beschaffenheit von Brauselimonaden bereits im Vorjahre festgelegt worden ist und auf die übrigen alkoholfreien Getränke der Gruppe in ungezwungener Weise übertragen werden kann. Es ist ja nur eine logische Folgerung der gefaßten Beschlüsse, daß alle kohlensäurehaltigen Getränke, welche unter den Geltungsbereich des Leitsatzes B in der von Beckurts vorgeschlagenen Fassung fallen in deutlicher Weise als Kunstprodukte gekennzeichnet werden müssen. Und man würde also zu fordern haben, daß z. B. ein als „Apfelröschen" bezeichnetes Getränk im wesentlichen aus Apfelsaft hergestellt wird, während die völlige Phantasiebezeichnung „Liebesschimmer" allenfalls als ausreichende Deklaration einer künstlichen Zusammensetzung toleriert werden könnte.

Versucht man nun, an der Hand vorstehender Ausführungen die Frage zu beantworten: „Welche Anforderungen sind von der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle an die alkoholfreien Getränke zu stellen?", so ist zunächst klar, daß der aus den Kreisen der Mäßigkeitsfreunde geäußerte Wunsch nach einer völligen Beseitigung der Surrogatgetränke im Rahmen der bestehenden Gesetzgebung unerfüllbar ist, ganz abgesehen davon, daß seine Erfüllung den Bestrebungen der Alkoholgegner wahrscheinlich gar nicht einmal förderlich sein würde. Das Nahrungsmittelgesetz verbietet die Herstellung nachgemachter Waren ja nur, wenn sie zum Zwecke der Täuschung erfolgt, und das Verkaufen und Feilhalten nur unter Verschweigung des Umstandes der Nachahmung bezw. unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung. Daraus folgt aber umgekehrt, daß die gleiche Handlung, wenn hinreichende Aufklärung erfolgt, gestattet ist. Es würde also zur Entfernung der Surrogate ein Spezialgesetz erforderlich sein, und daß bei den maßgebenden Körperschaften zum Erlaß eines solchen besondere Neigung bestehen sollte, darf nach den bisherigen Erfahrungen wohl bezweifelt werden.

Es erscheint auch zum Schutze des Publikums völlig ausreichend, wenn dafür gesorgt wird, daß die täuschenden Bezeichnungen aus dem Handel verschwinden, und daß vor allem die Kunstprodukte nicht unter dem Namen echter Fruchtsaftgetränke in den Verkehr gelangen. Zu einem solchen Vorgehen bietet aber die bisherige Nahrungsmittelgesetzgebung hinreichende Handhaben, wenn nur erst über den Begriff der normalen Beschaffenheit hinreichende Klarheit herrscht. Um in letzter Hinsicht eine vorläufige Grundlage zu schaffen, gestatte ich mir, den Inhalt meiner Darlegungen in folgende Sätze zusammenzufassen:

1. Alkoholfreie Getränke, deren Name darauf hindeutet, daß sie Malz enthalten, wie alkoholfreies Bier, Malzgetränk, Malzol u. a. sind Erzeugnisse, welche im wesentlichen aus Wasser, Hopfen und Malz eventuell unter teilweisem Ersatz des letzteren durch Zucker hergestellt werden und mit Kohlensäure imprägniert sind. Mindestens die Hälfte des Extraktes soll dem Malz entstammen. Zusätze von Stärkesirup, Farb- und Aromastoffen, mit Ausnahme des Hopfenöls, sind unzulässig.

2. „Alkoholfreie Weine" sind Erzeugnisse, welche durch Sterilisation von Traubenmost oder durch Entgeisten von Wein und nachherigen Zusatz von Zucker hergestellt und event. mit Kohlensäure imprägniert werden.

3. Alkoholfreie Getränke, deren Name darauf hinweist, daß sie aus natürlichen Fruchtsäften bestehen, z. B. Heidelbeermost, Apfelsaft, dürfen nur den ihrer Bezeichnung entsprechenden eventuell geklärten und mit Kohlensäure gesättigten Preßsaft frischer Früchte enthalten. Eine Beimischung von Wasser und Zucker darf nur insoweit erfolgen, als dadurch eine erhebliche Vermehrung nicht verursacht wird. Zusätze von ,organischen Säuren, Farb- und Aromastoffen, sowie Dörrobstauszügen sind ohne Deklaration unzulässig.

4. Kohlensäurehaltige Getränke von der Art der Brauselimonaden mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart, z. B. Himbeerbrauselimonade, Apfelblümchen, sind Mischungen von Fruchtsäften mit Zucker und kohlensäurehaltigem Wasser. Ihre Bezeichnung muß den zu ihrer Herstellung benutzten Fruchtsäften entsprechen und letztere müssen den an echte Fruchtsäfte zu stellenden Anforderungen genügen.

5. Alkoholfreie Getränke, welche neben oder ohne Zusatz von natürlichem Fruchtsaft, Zucker und kohlensaurem Wasser noch organische Säuren oder Farbstoffe oder natürliche Aromastoffe enthalten, dürfen nur unter deutlicher Deklaration dieser Bestandteile in den Verkehr gebracht werden. Ihre Bezeichnung darf nicht geeignet sein, die Erwartung eines ausschließlichen Fruchtsaftgetränkes zu erregen.

6. Die Verwendung künstlicher Fruchtäther und saponinhaltiger Schaummittel ist für alle alkoholfreien Getränke unzulässig.

Zum Schluß noch wenige Worte über den Alkoholgehalt der besprochenen Erzeugnisse, welcher für die Vereine gegen den Mißbrauch geistiger Getränke natürlich von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Wenn wir uns auf den Standpunkt der Konsumenten stellen, deren berechtigte Erwartungen hier in erster Linie maßgebend sind, so liegt wohl zunächst auf der Hand, daß der Verkauf gewöhnlicher Gärungsprodukte mit mehreren Prozenten Alkohol, also des Bieres, Weines und Branntweines und ebenso absichtlich mit Spiritus vermischter Erzeugnisse unter der Bezeichnung „Alkoholfreies Getränk" als unzulässig beanstandet werden muß. Im Sinne der Käufer bedeutet der Zusatz von Alkohol zweifellos eine Verschlechterung und somit eine Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes. Schwieriger wird die Entscheidung jedoch, wenn der Alkoholgehalt nicht auf eine absichtliche Handlung des Fabrikanten, sondern auf einen ungewollten Zufall, etwa eine infolge ungenügender Sterilisation nachträglich eingetretene Gärung zurückzuführen ist. In solchen Fällen wird man vielleicht von einem verdorbenen Genußmittel reden können, eine Verfälschung liegt hingegen sicher nicht vor. Zur Erfüllung des Tatbestandes der Verdorbenheit ist aber nach feststehender

Rechtsprechung immerhin eine etwas erheblichere Abweichung von der normalen Beschaffenheit erforderlich. Wir gelangen also zu der Notwendigkeit, geringe Spuren von Alkohol noch passieren zu lassen und uns über die Forderung des höchstzulässigen Alkoholgehaltes schlüssig zu machen. Eine derartige Toleranz erscheint auch noch aus dem Grunde geboten, daß ein völliges Fernhalten des Alkohols bei der Fabrikation der meisten hierher gehörenden Getränke technisch unmöglich ist. Gerade die natürlichen Fruchtsäfte, welche als die beste Grundlage dieser Erzeugnisse anzusehen sind, enthalten z. B. wie der Himbeersaft in normalem Zustande immer etwas Alkohol, und auch in die Kunstprodukte müssen mit den Essenzen und Riechstoffen geringe Mengen Alkohol hineingelangen. Bei der Festlegung einer Grenzzahl ist weiter zu berücksichtigen, daß eine Reihe von Erzeugnissen in konzentrierter Form zum Verkauf gelangt, während es naturgemäß nur auf den Alkoholgehalt der aus ihnen durch Verdünnung hergestellten Getränke ankommt. Bei den konzentrierten Produkten, den Extrakten, Sirupen u. s. w. muß also auch ein entsprechend höherer Alkoholgehalt als in den Verdünnungen zugelassen werden.

Da die uns befreundeten Schweizerischen Chemiker über diese Frage bereits einen Beschluß gefaßt haben, welcher allen berechtigten Wünschen von Käufern und Produzenten entspricht, so liegt meines Erachtens kein Grund vor, ihm nicht ebenfalls zuzustimmen, und ich möchte daher als letzten Leitsatz in Vorschlag bringen:

7. Als „alkoholfrei“ bezeichnete Getränke dürfen in 100 ccm nicht mehr als 0,42 g, entsprechend 0,5 Vol.-% Alkohol enthalten.

Diskussion:

Dr. Grünhut schlägt zu 1 vor: Alkoholfreie Biere sollen nicht nur im wesentlichen aus Wasser, Hopfen und Malz hergestellt werden, sondern, sofern sie durch Entgeisten von Bier bereitet worden sind, auch im Extraktgehalt normalem Bier gleichen, sofern sie aber pasteurisierte Würzen sind, im Extraktgehalte dem Stammwürzenextrakt normalen Bieres entsprechen.

Dr. Sendtner wendet sich gegen die Bezeichnung „Alkoholfreie Biere“ für Erzeugnisse, die im wesentlichen nichts anders als Brauselimonaden seien. Das Bedenklichste dabei sei die Verwendung von Fruchtäthern und Saponinen, die unbedingt deklariert werden müßten.

Dr. Juckenack stimmt dem Vorschlag Grünhut zu. Er führt aus, daß der Nachweis von aus Dörrobst bereiteten alkoholfreien Weinen nach Vertreibung der Kohlensäure durch den Geschmack möglich sei. Die Imprägnierung derartiger Erzeugnisse mit Kohlensäure erfolge überhaupt nur zum Zwecke der Geschmacksverdeckung.

Es folgt der Vortrag:

Mitteilungen aus der forensischen Praxis.

Von

Dr. G. Popp in Frankfurt a. M.

I. Erfahrungen mit dem biologischen Eiweiß-Differenzierungs-Verfahren bei Wurstuntersuchungen.

Eine große Reihe biologischer Verfahren hat bereits in die Nahrungsmittelchemie Eingang gefunden, und das jüngste biologische Verfahren, welches von Uhlenhut, Wassermann und anderen zur Erkennung und Unterscheidung von Serumeiweißsubstanzen ausgearbeitet wurde, wird auch jetzt schon als eine unentbehrliche Methode

bei der Untersuchung von Fleischarten auf ihre Herkunft in den Requisitenschatz des Nahrungsmittelchemikers aufgenommen werden müssen.

Die von Juckenack, Hefelmann und mir im Auftrage des Kaiserlichen Gesundheitsamtes vorgenommenen chemischen Untersuchungen von Pferdefleisch und Mischungen desselben mit anderen Fleischarten, haben zweifellos bewiesen, daß die chemischen Verfahren, nämlich die Bestimmung der Jodzahl des intramuskulären Fettes und des Glykogens nicht in allen Fällen, sondern nur ausnahmsweise, und namentlich nicht in Mischungen zum Ziele führen.

Das biologische Verfahren dagegen bietet in seiner heutigen Gestaltung ein nach den heutigen Erfahrungen sicheres Mittel, um in ungekochtem Fleisch oder in Fleischgemischen die Art der Abstammung derselben festzustellen.

In meiner forensischen Praxis habe ich das Uhlenhut'sche Verfahren in zahlreichen Fällen als durchaus bewährt gefunden. Es gelang mir in 32 Fällen bei Morden bezw. Totschlägen 28-mal deutlich den Nachweis von Menschenblut zu führen und ferner wurde nach diesem Verfahren bei 22 Fällen von Jagdfrevel in 12 Fällen der Nachweis von Rehblut (bezw. Cervidenblut), in 3 Fällen von Menschenblut, in 2 Fällen von Pferdeblut, in 1 Falle von Hasenblut, in 1 Falle von Fischblut und in 2 Fällen von Rinder- und Schweineblut geführt.

Ein von mir kürzlich behandelter Fall dürfte allgemeineres Interesse seitens der Nahrungsmittelchemiker in Anspruch nehmen. Es handelte sich um den Nachweis von Rehfleisch in Wurst, welche nach Angabe des Beschuldigten zuerst nur aus Schweinefleisch und später, d. h. nach Eintreffen meines vorläufigen Gutachtens, aus einem Gemisch von Schweinefleisch und Ziegenfleisch bestehen sollte. Die Wurst war nur schwach geräuchert und scheinbar nur schwach abgebrüht worden, so daß die Innenteile noch ungekochtes Fleisch aufwiesen. Die Untersuchung des Wurstauszuges mit Schweine-Kaninchen-Serum ergab eine deutlich positive Reaktion, aber auch ebenso gegenüber Reh-Kaninchen-Serum. Die Reaktion mit Ziegen-Kaninchen-Serum verlief schwächer, aber immerhin noch positiv.

Ich habe daher nach dem Vorgang von Weichardt Ziegen-Kaninchen-Serum und Reh-Kaninchen-Serum mit Reh-Serum, bezw. Ziegen-Serum gegeneinander abgesättigt (vergl. Uhlenhut: „Das biologische Verfahren etc." 1905, S. 96) und nach Feststellung der notwendigen Verdünnung spezifische Sera erzielt, welche nur gegen eine der bestimmten Tier-Eiweißsorten reagierten. Das abgesättigte Reh-Kaninchen-Serum gab eine Präcipitation nur noch mit Reh-Serum, während das abgesättigte Ziegen-Kaninchen-Serum in der für dieses Verfahren üblichen Beobachtungszeit nur noch mit Ziegen-Serum reagierte, und zwar trat der Unterschied am deutlichsten bei einer Verdünnung des Tierserums von 1 : 150 auf. Die Absättigung geschah durch Zusatz von 25 % Ziegen-Serum zu dem Reh-Kaninchen-Serum bezw. von 25 % Reh-Serum zu Ziegen-Kaninchen-Serum und es wurde dann die beim Stehen in Eiswasser geklärte Serumschicht abgezogen.

Die beiden abgesättigten spezifischen Sera wurden nun gegenüber der Wurstlösung geprüft und es ergab sich, daß nur noch das abgesättigte Reh-Kaninchen-Serum positiv reagierte, d. h. daß Ziegenfleisch nicht in der Wurst vorhanden war, sondern neben Schweinefleisch nur Rehfleisch.

Bei der Nahrungsmittel-Kontrolle habe ich auch mehrfach Wurst- und Hackfleisch zu untersuchen gehabt und dabei in mehreren Fällen mit Erfolg von dem biologischen Verfahren Gebrauch gemacht.

Ein Berliner Pferdemetzger hatte auch unsere Gegend mit seinen Produkten überschwemmt, wobei er das Pfund Cervelatwurst zu 55 Pfg. an den Mann brachte.

Die chemische Untersuchung dieser Wurst lieferte folgende Ergebnisse:

Aussehen	frisch
Geruch	nach Rauch, normal
Farbe des Schnittes	rotbraun
Geschmack	normal.

Das Fleisch wurde von anhaftendem Fett mechanisch befreit und der Glykogengehalt im fettfreien Muskelfleisch mit 0,084 % festgestellt.

Das mit Äther ausgezogene intramuskulare Fett ergab die Werte:

Jodzahl	48,9
Refraktion bei 40° C 1,4565	45,9°

Der Nachweis des vermuteten Pferdefleisches war hiernach nicht erbracht.

Das biologische Verfahren mit Pferde-Kaninchen-Serum ergab aber deutlich die Anwesenheit von Pferdefleisch.

In einem anderen Falle wurde auch nur durch das biologische Verfahren in Cervelatwurst Pferdefleisch erkannt.

In einer Probe Hackfleisch betrug der Glykogengehalt des ursprünglichen Fleisches 0,625 % (aschenfrei) oder, auf fettfreie Trockensubstanz berechnet, 2,50 %.

Der zur Kontrolle vorgenommene biologische Versuch ergab deutlich die Präcipitinreaktion mit Pferde-Kaninchen-Serum. In demselben Anklagefalle versagte dagegen sowohl die chemische als auch die biologische Methode bei mit fremdem Fett gebratenem Fleisch (Beefsteak) und gedämpftem Fleisch (Goulasch).

Es ist früher der Einwand gemacht worden, daß das mit Hilfe von Serum hergestellte spezifische Serum nur gegenüber Serumlösungen, nicht aber gegenüber Auszügen aus Muskelfleisch wirke. Nach meinen Erfahrungen genügt jedoch ein gutes spezifisches Serum, welches durch Behandlung der Tiere mit Serum hergestellt wurde, vollkommen für unsere praktischen Fälle. Es ist dabei aber wichtig, aus der Wurst eine genügend gesättigte Eiweißlösung herzustellen. Die meisten Wurstarten enthalten reichliche Mengen Fett, welches die Muskelstücke umschichtet und die Ausziehung durch physiologische Kochsalzlösung hindert.

Ich habe daher die aus der Wurst ausgelesenen Muskelfleischstückchen zuerst durch Äther entfettet und erst nach Abdunstung des Äthers den Auszug mit physiologischer Kochsalzlösung bewirkt. Am besten erwies sich eine Lösung aus 1 Teil Fleisch und 20 Teilen physiologischer Kochsalzlösung.

Im übrigen habe ich die Angaben von Uhlenhut in jeder Beziehung vollständig bestätigt gefunden und kann den Herren Fachgenossen nur empfehlen, sich mit diesem schönen Verfahren zu befreunden, um auch unserseits zur weiteren Klärung der hierbei in Betracht kommenden Fragen beizutragen.

II. Über den Nachweis flüssiger Brennmittel bei Brandstiftungen.

Bei Brandstiftungen werden als Mittel zum Anlegen und Unterhalten des Brandes vielfach flüssige Brennmittel benutzt, wie Petroleum, Benzin, Spiritus, Öl und Fett; einmal, weil der Brandstifter damit schneller und sicherer zum Ziele zu gelangen denkt,

und andererseits, weil er annimmt, daß solche Mittel nach stattgehabtem Brande kaum mehr nachweisbar sein dürften.

Findet man nach stattgehabtem Brande in Behältern oder an den durch den Brand nicht erreichten Stellen Reste dieser Flüssigkeiten, so ist der Nachweis natürlich sehr einfach, und es ist dann hauptsächlich nur zu ermitteln, ob die vorgefundenen Flüssigkeiten auch wirklich als Brandmittel benutzt wurden.

Schwieriger liegt der Fall, wenn es an dem Tatort recht ausgiebig gebrannt hat und man nur noch ein Trümmerfeld von Kohlen, Schutt und Asche vor sich sieht. In solchen Fällen wird man trotzdem in Fußbodenrissen und Bodenfüllungen, oder an den durch den Brand infolge hindernder Gegenstände nicht erreichten Stellen nach Spuren des vermuteten Brandstoffes zu suchen haben.

Stand man aber vor äußerlich vollständig verkohlten Balken oder Brettern, so ging die seitherige Ansicht dahin, daß hier der chemische Nachweis eines etwa angewandten Brandstoffes unausführbar sei.

Trotzdem habe ich in solchen scheinbar aussichtslosen Fällen mehrmals den Nachweis des flüssigen Brennstoffes zu erbringen versucht und tatsächlich mit Erfolg. Ich halte es deshalb für im allgemeinen Interesse liegend, wenn ich einige dieser Fälle hier mitteile.

Fall I. In dem Stationsgebäude einer Kleinbahn brannte nach Schluß des Dienstes der Fichtenholzschrank, in welchem die Schaffner ihren Vorrat an im Zug selbst auszugebenden Fahrkarten in verschließbaren Abteilen aufzubewahren pflegten, aus und er konnte erst gelöscht werden, nachdem die Schrankbretter innen vollständig und außen teilweise mit einer dicken, 1—2 cm starken Holzkohlenkruste überzogen waren. Da das Feuer im Innern des Schrankes, welcher zwar mit einer nicht völlig luftdicht schließenden Tür verschlossen war, doch auffallend stark gewütet hatte, lag die Vermutung nahe, daß im Schrankinnern ein flüssiges Brandmittel, insbesondere dort leicht zur Verfügung stehendes Petroleum, ausgegossen war, um Fahrkartenunterschleife vor der in Aussicht stehenden Revision zu verdecken.

Die Bretterreste des Schrankes ließen keinen Petroleumgeruch, sondern nur sogenannten Brandharzgeruch erkennen und gaben beim Aufweichen in Wasser kein Öl ab. Preßte man aber zwischen frischen Schnittflächen der noch nicht verbrannten Holzinnenteile der Bretter längere Zeit Papierstreifen ein, so zeigten diese Spuren von Fettflecken, welche neben dem Brandharzgeruche, wenn auch undeutlich, Petroleumgeruch erkennen ließen. Die Holzteile mitsamt der Kohle wurden daher in großen Mengen tunlichst zerkleinert und einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Auf dem Destillat schieden sich bald Öltropfen ab, welche mit Äther gesammelt und nach dem Verdunsten desselben gewonnen werden konnten; dieses Öl war noch durch Brandharz stark verunreinigt. Ein anderer Teil des zerkleinerten Holzes wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Verdunsten des Äthers fand sich auch hier eine ölige Schmiere.

Die Ölschmieren wurden nunmehr in der Kälte mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, und dann abermals mit Äther ausgezogen. Der nun erhaltene Verdunstungsrückstand des Äthers zeigte deutlich, daß er aus Mineralöl bestand; dieses konnte identifiziert werden durch die Fluoreszenz, den Geruch, die Fettfleckprobe, die Brandprobe und die Unverseifbarkeit.

Natürlich konnten auf diese Weise nur die schweren Kohlenwasserstoffe aus dem Petroleum erhalten werden.

Fall II. In einem Bauernhause brannte der Dachstock teilweise aus und es zeigte sich nach der Löschung des Brandes an einigen der Dachbalken, sowie an mehreren Stellen des Bodengebälkes und der Gebälkfüllungen neben dem Brandgeruch noch ein verdächtiger anderer Geruch, welcher von einigen als Geruch nach Petroleum, von anderen als undefinierbar bezeichnet wurde.

Von den verkohlten Holzteilen wurden Spähne abgehoben und diese analog dem Vorgang in dem vorher beschriebenen Falle zum Teil mit Äther ausgezogen, zum Teil direkt mit Wasserdampf destilliert. In beiden Fällen wurde nach diesem Verfahren Petroleum nachgewiesen, doch wurde das Destillationsprodukt schon erheblich reiner als das Produkt des direkten Auszuges.

Nachdem ich in diesen beiden Fällen die Möglichkeit des Nachweises von Petroleum in äußerlich verkohlten Holzstücken gezeigt hatte, habe ich noch in mehreren anderen Brandstiftungsfällen die gleiche Methode angewandt und in einigen derselben Petroleum nachzuweisen vermocht. Die Reinigung des Petroleums von Brandharz gelang manchmal nicht sofort mit konzentrierter Schwefelsäure, wohl aber, wenn dieser einige Tropfen rauchender Schwefelsäure zugesetzt wurden.

Fall III. In einer Sortimentsbuchhandlung, welche sich hauptsächlich mit dem Vertrieb von Hintertreppenromanen befaßte, brannte an einem Abend das Geschäftslokal aus, und der Brand konnte erst von der Feuerwehr durch Wasser gelöscht werden, als schon die Bücherregale und ein großer Teil der Bücher von außen verbrannt und verkohlt waren.

Da Brandstiftung vermutet wurde, so erhielt ich einen Teil der Regale und der angebrannten Bücher zur näheren Untersuchung auf ein etwa angewandtes flüssiges Brandmittel. Ein Teil der Romanhefte war auf schwach gebläutes Papier gedruckt und dieses Papier zeigte um die verkohlten Außenseiten herum einen dunkelblauen Verdunstungsrand einer Flüssigkeit, welche offenbar den blauen Farbstoff des Papiers gelöst hatte. Ein Versuch ergab, daß der blaue Farbstoff des Papiers in kaltem und in heißem Wasser unlöslich, dagegen in Spiritus leicht löslich war. Es fanden sich dann auch einige Hefte, zwischen deren Blättern man neben dem Brandgeruch noch Spuren eines pyridinartigen Geruchs wahrnehmen konnte. Die benetzten Teile der Hefte wurden daher ausgeschnitten und mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat ließ sich Alkohol durch den Geruch, das spezifische Gewicht und die Jodoformprobe nachweisen und ebenso gelang der Pyridinnachweis, außer durch den Geruch, durch Fällung mit Phosphorwolframsäure und Kaliumwismuthjodid (Niederschlag in Schwefelsäure löslich), sowie durch Fällung mit Jod (Niederschlag in der Wärme löslich).

Der Brand war hiernach mit denaturiertem Spiritus als Brandmittel in der Weise angelegt worden, daß das flüssige Brennmittel auf die Bücher und Bücherregale gespritzt wurde.

Diese Fälle lehren, daß, auch wenn an der Brandstelle eine Verkohlung des Holzes oder Papiers eingetreten ist, es sich in vielen Fällen doch noch lohnen wird, den Versuch eines chemischen Nachweises des flüssigen Brandmittels zu wagen.

Das Brandmittel wird durch die Flamme teilweise vergast und unverbrannt in die unterliegenden Holz- oder Papierschichten eingetrieben. Ist ein Brett oder ein Holzbalken dann ringsherum verkohlt, so wird, wenn nur noch ein unverbrannter Holzkern übrig ist, derselbe durch Gase des Brandmittels imprägniert worden sein. Eine Destillation mit Wasserdampf wird dann in der Regel zum Nachweis des Brandmittels oder von Teilen desselben führen.

Um Verlusten vorzubeugen, dürfte es zweckmäßig erscheinen, am Brandorte baldtunlichst die zu untersuchenden Objekte in Glasgefäßen oder Blechbüchsen zu sammeln und so einer Verdunstung des Brandmittels vorzubeugen.

III. Der Arsengehalt der Frankfurter Friedhofserde.

Gelegentlich der Untersuchung einer exhumierten Leiche, welche bereits 20 Monate beerdigt war und in welcher Arsen sowohl in den durch Fettwachsbildung noch gut erhaltenen inneren Organen, als auch in den Knochen festgestellt wurde, habe ich auch eine Untersuchung der Friedhofserde auf Arsengehalt vorgenommen und dabei festgestellt, daß die Erde des Frankfurter Friedhofes stark arsenhaltig ist.

Das Gelände des Frankfurter Friedhofes liegt in dem Höhenzug, welcher sich im Anschluß an die Hohe Warte bei Bergen nach dem Niddathal herüberzieht und aus diluvialen und Tertiär-Ablagerungen besteht. Es fanden sich dort bis kopfgroße Brocken von kohlensaurem Kalk, oft stark gipshaltig, Quarzgeröll und dazwischen ein feiner, gelber Lehm mit Bohnerz.

Die vergleichsweise Untersuchung der einzelnen Teile zeigte, daß der Arsengehalt hauptsächlich an den feinen, gelben Lehm gebunden ist und darin etwa 0,0125 % beträgt. Das Arsen scheint als arsensaures Eisenoxyd vorzuliegen.

In der Literatur finden wir schon zahlreiche Angaben über den Arsengehalt von Friedhofserden, unter anderem von Schlagdenhauffen und Garnier[1]). Diese haben in dem roten Sandboden der Vogesen festgestellt, daß der darin enthaltene Eisenarsenit in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser aber löslich sei. Sie kommen ferner zu dem Ergebnis, daß der Boden lösliche Arsenverbindungen mineralisiert und nach 60—90 cm Filtrierschicht mit dem Meteorwasser kein Arsen mehr in die Tiefe dringt. Sie kommen unter Bestätigung der Versuche von Orfila (1847 in der Affäre Nicolas Noble) zu der bestimmten Ansicht, daß es unmöglich ist, daß Bodenarsen durch das Wasser der Niederschläge in Verbindung mit Leichenteilen treten kann.

Im übrigen wird aber in der Literatur an mehreren Stellen behauptet, daß Arsen, welches in den die Leiche umgehenden Körpern vorhanden war, durch Mikroorganismen oder durch die Fäulnisvorgänge in lösliche und flüchtige Arsenverbindungen übergeführt wird.

Bischoff führte bereits 1882 in der Vierteljahresschrift für gerichtliche Medizin (S. 163) an, daß Arsen durch Schimmelpilze in gasförmige Verbindungen übergeführt wird und bestätigt die gleichen Versuchsergebnisse von Selmi. Bekannt sind ferner die bezüglichen Versuche von Gosio.

Hamberg[2]) hat durch mehrjährige Versuche gefunden, daß arsenige Säure in Berührung mit faulenden Substanzen aufgehoben, langsam in gasförmige Arsenverbindungen umgewandelt wird und meint daher, daß Arsen in Leichenteilen durch Fäulnis teilweise verschwinden kann.

Ludwig und Mauthner[3]) fanden Arsen in künstlichen Blumen, welche bei einer Leiche lagen, und konnten es dann auch in den Eingeweiden und Haaren

---

[1]) Compt. rend. 1885, **100**, 1388.
[2]) Virchow's Jahresbericht 1888, S. 356.
[3]) Wiener mediz. Blätter 1884, S. 71.

der Leiche nachweisen. Der Nachweis gelang aber nicht in der Muskulatur und der Haut und deshalb schlossen sie, daß keine Arsenvergiftung, sondern eine nachträgliche Einbringung des Arsens aus den künstlichen Blumen in die verwesenden Leichenteile stattgefunden habe.

Ich habe nun unter Mitwirkung der Herren Dr. Wegner und Dr. Stadlin die Frage, ob Boden-Arsen bei Berührung mit faulenden Substanzen lösliche und flüchtige Verbindungen zu bilden vermöge, einer erneuten Prüfung unterzogen mit folgenden Ergebnissen:

Die Eingeweide eines Kaninchens wurden mit einer Aufschwemmung von 300 g arsenhaltiger Erde vermischt und nach sechs Wochen Fäulnis in der Erde zur Untersuchung gebracht. Weder bei der alkalischen noch bei der sauren Destillation ließen sich flüchtige Arsenverbindungen erhalten. Dagegen ließ sich das Arsen in dem saueren Auszug der Organe leicht nachweisen.

Faulende Fleischbouillon, mit arsenhaltiger Erde sterilisiert und dann geimpft je mit Bacterium coli, Proteus vulgaris und Bacillus fluorescens, ergab nach dreitägigem Stehen im Brutschrank, sowohl im alkalischen als im sauren Destillat, wie auch in dem kalt gewonnenen und nach Erhitzung erhaltenen Filtrat deutlich Arsenreaktionen (nach Gutzeit).

Ferner ergab aber auch die mit Erde zusammen sterilisierte Fleischbouillon nach mehreren Tagen in dem Filtrat einen positiven Arsennachweis. Behandelte man die Erde aber mit kaltem oder auch heißem Wasser, so ließ sich daraus kein Arsen ausziehen, dagegen ging Arsen in Lösung, sobald das Wasser schwach ammoniakalisch war. Auch Schimmelpilze (Penicillium brevicaule), welche auf Brot oder Reis gezüchtet waren, entbanden aus feucht zugesetzter Erde flüchtige Arsenverbindungen.

Diese Versuche beweisen, analog den Ergebnissen von Schlagdenhauffen und Garnier, daß reines Wasser das Boden-Arsen nicht zu lösen vermag, daß dieses jedoch sowohl durch Schimmelpilze als auch durch alkalisches Wasser und namentlich durch faulende Flüssigkeiten in flüchtige bezw. lösliche Arsenverbindungen übergeführt zu werden vermag.

Der beweiskräftige Arsennachweis in einer exhumierten Leiche ist hiernach dann aussichtslos, wenn nach Zerstörung des Sarges die arsenhaltige Erde mit den faulenden Organteilen in direkte Berührung gekommen ist.

Diskussion:

Dr. Lührig bemerkt zu den Ausführungen über den Arsengehalt von Friedhofserden, daß er diese Frage kürzlich eingehend habe behandeln müssen. Anlaß dazu habe die bekannte Hirschberger Giftmordaffäre geboten, in welcher der natürliche Arsengehalt der Erde eine wichtige Rolle gespielt habe. Er warne vor einer schematischen Behandlung dieser Frage und vor allzugroßem Verlaß auf die Literaturangaben. Er verfahre in der Weise, daß in jedem Falle geprüft werde, ob Arsen durch heißes Wasser, kohlensaures Ammon und Ammonhydrosulfit enthaltendes Wasser in Lösung gebracht werde; ferner werde die absorbierende Wirkung des betreffenden Bodens gegen arsenige Säure festgestellt. Führen diese Prüfungen nicht zu einem ganz eindeutigen Ergebnisse, dann bleibe nichts übrig, als den Nachweis zu erbringen, daß unter ähnlichen Verhältnisse ein der Vergiftung nicht verdächtiger Kadaver aus derselben Erde kein Arsen aufgenommen habe. In dem Hirschberger Falle habe auf diese Weise die Frage, ob das in den Leichen aufgefundene Arsen aus den Auslaugungsprodukten der arsenhaltigen Friedhofserde stamme, mit Bestimmtheit verneint werden können. Er weist ferner darauf hin, daß die Bedingungen zur Löslichmachung von unlöslichen Arsenverbindungen bei eisenschüssigem Boden sehr leicht gegeben seien, besonders wenn der Stand des Grundwassers Schwankungen unterworfen sei. Aus den bei der Verwesung entstehenden schwefelwasserstoffhaltigen gasförmigen und flüssigen Zersetzungsprodukten entstehe bei der Berührung mit Eisenoxyden Schwefeleisen, das sich bei der Oxydation in schwefelsaures Eisen verwandle. Bei

der weiteren Zersetzung dieses Salzes werde freie Schwefelsäure abgespalten und diese sei befähigt, Arsen in Lösung zu bringen. Je nach dem der freien Säure im Boden Gelegenheit zur Neutralisation gegeben sei, werde das gelöste Arsen wieder in unlöslicher Form fixiert werden oder aber in Lösung bleiben. In letzterem Falle sei ein Übergang aus dem Wasser in eine Leiche möglich. Ob die Körperhöhlen dabei geschlossen seien oder nicht, spiele keine große Rolle, da auch durch die Haut ein Eindringen in die Gewebe möglich sei. Er habe wasserlösliche Arsenverbindungen im Gelände der Breslauer Grundwasserversorgungsanlage wiederholt angetroffen; er werde demnächst auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Dr. Popp glaubt, daß es im allgemeinen wohl nicht üblich sei, Leichen in Grundwasser zu legen.

Dr. Lührig entgegnet, daß es selbstverständlich nicht Regel sei, Friedhöfe auf Terrain mit hohem Grundwasserstande anzulegen. Immerhin seien die Fälle durchaus nicht vereinzelt, in denen der Grundwasserstand zeitweise so hoch ansteigt, daß die Leichen längere Zeit damit in Berührung kämen. Auch das Sickerwasser von oben könne gleichsinnig mit Grundwasser unter gegebenen Bedingungen wirken.

Geh. Medizinalrat Dr. Abel-Berlin hält die Mitteilungen vom gerichtsärztlichen Standpunkte aus für sehr interessant. Solange eine Leiche gut erhalten sei, könne in ihr gefundenes Arsen nicht nach dem Tode von außen eingedrungen sein. Bei älteren Leichen sei auch die Untersuchung der Knochen für den Arsennachweis wichtig. Aei der Anwendung der biologischen Eiweißdifferenzierung sei wegen der schwierigen Methodik größte Vorsicht geboten. In die Untersuchungsvorschriften für die Auslandsfleischbeschau sei das biologische Verfahren vorerst noch nicht aufgenommen.

Dr. Popp weist darauf hin, daß es sich bei der Auslandsfleischbeschau um Pökelfleisch handele, bei dem das biologische Verfahren ausgeschlossen sei.

Den Schluß der 1. Sitzung bildet der Vortrag:

Über die Ursachen der Breslauer Grundwasserverschlechterung und die Mittel zu ihrer Behebung.

Von

H. Lührig-Breslau.

Die Ende März vorigen Jahres plötzlich eingetretene Störung der neu erbauten Grundwasserversorgung der Stadt Breslau hat begreiflicherweise zu einer gewissen Beunruhigung Anlaß gegeben und zu einem sehr lebhaften Meinungsaustausch von Berufenen und Unberufenen in den Breslauer Tagesblättern geführt. Es ist dies auch leicht erklärlich, da jeder einzelne Konsument an der Beschaffenheit eines zum täglichen Leben so notwendigen Genußmittels und unentbehrlichen Gebrauchsgegenstandes ein besonderes Interesse hat und jeder einzelne auch ein gewisses Recht für sich in Anspruch nehmen darf, rechtzeitig aufgeklärt zu werden. Eine Aufklärung kann bekanntlich aber erst erfolgen, nachdem die Ursachen des Übels erforscht und erkannt sind. Bis dahin mußten sich die städtischen Behörden die größte Reserve auferlegen, denn sie sind nicht in der glücklichen Lage, etwa wie Privatpersonen, die, ohne nähere Einblicke in das vielgestaltige Material zu haben, in flüchtiger Eile heute diese morgen jene Hypothese aufstellen, ohne an ihrem Renommee Schaden zu leiden. Daß eine so einzig dastehende und verhängnisvolle Katastrophe, an der es, nachdem sie einmal da war, nichts zu ändern gab, überall mit der nötigen Besonnenheit und Ruhe aufgenommen wäre, kann nicht allgemein behauptet werden; die zahllosen, zum Teil tendentiös gefärbten Auslassungen in den Tagesblättern legen ein beredtes Zeugnis dafür ab. Man war schnell bei der Hand mit wenig wohlwollenden Kritiken; ja es wurden offene und versteckte Anschuldigungen gegen den Magistrat und seine damaligen

sachverständigen Berater erhoben. Kaum war das Übel eingetreten, da suchte man auch schon nach den schuldigen Personen und verging sich wiederholt in Verdächtigungen gegen diese vermeintlich gefundenen.

Ich will auf alle diese nur lokale Interessen berührenden Dinge hier nicht allzu tief eingehen, die ihre entsprechende Zurückweisung sowohl durch die Darlegungen des Herrn Geheimrats Flügge in No. 16 des Breslauer Gemeindeblattes vom Jahre 1906 als auch durch die Erklärungen des Herrn Oberbürgermeisters Dr. Bender in der Sitzung der Stadtverordneten Versammlung vom 18. Oktober vorigen Jahres erfahren haben.

Hiernach ist festzustellen und das möchte ich für meine Person mit allem Nachdrucke hier wiederholen, daß seitens der Behörde alles getan ist, was nach Lage der Sache geschehen konnte. Es ist rückhaltlos der vorhandene Übelstand anerkannt und rechtzeitig und wiederholt öffentlich vor der Verwendung des Wassers gewarnt worden, desgleichen ist erklärt, daß die Nachwirkungen noch nicht aufgehört haben und daß zeitweise mit einer Verschlechterung des Wassers gerechnet werden müsse. Ebenso ist nach Möglichkeit vorher auf diese letztere öffentlich hingewiesen; auch ist täglich die Zusammensetzung des Wassers bekannt gegeben. Daß Schädigungen, insbesondere wirtschaftlicher Natur, als unvermeidliche Nebenerscheinungen auftreten mußten, war klar und an sich bedauerlich; doch gab es kein erprobtes Mittel, das Mangansulfat, etwa wie die Eisenverbindungen, aus dem Wasser zu entfernen. Man konnte nur Verfahren mitteilen, die eine Entmanganung im Einzelfalle und für bestimmte Zwecke, — z. B. für Wäschereizwecke — ermöglichten. Selbst wenn schnell ein erprobtes Mittel gefunden wäre, hätte erst eine Entmanganungsanlage in Anpassung an die auf dem Wasserwerk bestehenden Anlagen projektiert und gebaut werden müssen, Maßnahmen, die nicht nur nach allen Seiten hin wohl erwogen sein wollen und sich zudem auch nicht aus dem Boden stampfen lassen, wenn man berücksichtigt, daß es sich um eine Entmanganung von 40000—60000 cbm Wasser täglich handelt. So lange nicht volle Klarheit hinsichtlich der Entstehung des Übels geschaffen war, mußten selbstverständlich alle weiteren Schritte in dieser Richtung unterbleiben und auch wohl selten taucht in einer Verwaltung eine Frage, von der man ruhig behaupten kann, sie sei noch nicht dagewesen, auf, die wie diese der sachlichsten und ruhigsten Erwägung bedarf. Hält man sich das vor Augen, so wird es klar, daß die Behörde erst dann mit dem Material an die Öffentlichkeit treten konnte, nachdem die Sachverständigen, welche zu Rate gezogen waren, ihre Gutachten abgegeben hatten. Nachdem dies geschehen, hat der Magistrat das Material zu einer Denkschrift vereinigt und diese der Öffentlichkeit übergeben, so daß sich nunmehr ein jeder nicht nur ein Urteil über den Stand der Angelegenheit bilden, sondern auch die Haltlosigkeit der gegen die Behörden s. Z. erhobenen Vorwürfe ermessen kann. Wenn trotzdem sich immer noch Stimmen erheben, welche darauf hinweisen, daß das Übel bei hinreichender Aufmerksamkeit vorher hätte erkannt werden können und daß man durch beizeiten angewandte Vorbeugungsmaßregeln dasselbe verhütet haben würde, so sind solche Auslassungen post festum allerdings wohlfeil aber nicht weiter beachtlich. Mystische Andeutungen allgemeiner Natur können selbstverständlich keinen Anspruch darauf erheben, ernsthaft gewürdigt zu werden. Beiläufig erwähnen will ich noch, daß auch das chemische Untersuchungsamt in den Kreis öffentlicher Besprechung gezogen wurde, wobei ihm im allgemeinen und nicht nur in der Wasserangelegenheit die Rolle der dienenden Magd angedichtet wurde, die nur das zu untersuchen hätte, was ihr zuge-

tragen würde, selbst aber keine Initiative und vor allem keine Autokratie besäße. Ich brauche es hier wohl kaum besonders hervorheben, daß nur gänzliche Unkenntnis der tatsächlichen Verhältnisse eine derartig irrtümliche Auffassung hervorrufen konnte. Das chemische Untersuchungsamt ist in dieser Wasserfrage mit autokratischer Selbständigkeit ausgestattet, die weitgehender gar nicht gedacht werden kann und welche bekanntlich die erste Vorbedingung zu selbständiger Forschung bildet.

Nach diesem Stimmungsbild komme ich auf die Ursachen der Kalamität zurück, wie sie im wesentlichen durch die Arbeiten des Chemikers in diesseitigem Amte nunmehr einwandfrei ergründet worden sind.

Zum nötigen Verständnis des folgenden will ich für diejenigen der Anwesenden, denen meine ausführlichen Darlegungen in Heft 6 des 13. Bandes der „Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel" noch nicht zu Gesicht gekommen sind, das Wichtigste kurz wiederholen und an der Hand der Situationspläne erläutern [1].

Schon beim Eintritt der Kalamität war man sich in Sachverständigenkreisen, denen die umfassenden Vorarbeiten für die geschaffene Grundwasserversorgung bekannt und geläufig waren, darüber klar, daß hier etwas ganz Neues vorliege und daß die aufklärenden Untersuchungen, die vom Magistrat sofort in die Wege geleitet wurden, sehr erhebliche Zeit in Anspruch nehmen würden, desgleichen daß eine Lösung der schwierigen Aufgabe der Erkennung der wahren Ursachen nicht etwa von heute auf morgen, sondern nur durch eingehende systematische Arbeiten erwartet werden könne. Man glaubte indessen anfänglich, daß hauptsächlich geologische Fragen zu entscheiden seien und glaubte demgemäß, den Schwerpunkt der Untersuchungen in diese Richtung verlegen zu müssen. Aus diesem Grunde wurde das Kgl. geologische Institut der Universität und unabhängig davon die Kgl. geologische Landesanstalt in Berlin mit der Durchführung dieser Untersuchungen betraut. Sehen wir uns die Schlußfolgerungen an, welche die Gutachter der genannten Anstalten aus den geologischen und chemischen Untersuchungen und sonstigen Beobachtungen und Feststellungen hinsichtlich der Ursachen der Kalamität gezogen haben, so ergibt sich eine völlige Divergenz der Ansichten. Das eine Gutachten führt die Ursache auf den plötzlichen Eintritt tieferen Wassers zurück, das nach der ersten Annahme durch einen artesischen Einbruch aus dem Tertiär, nach einer späteren aus dem Diluvium in das Grundwasser des Alluviums eingetreten sein soll; das andere Gutachten erblickt, ganz im Sinne meiner Auffassung, die Ursache in nachträglichen Veränderungen innerhalb gewisser Lagen trocken gelegter oberer Alluvialschichten, die durch das Überflutungswasser einfach ausgelaugt sind. Angesichts dieser Tatsache sei folgendes hervorgehoben: Wiederholt ist darauf hingewiesen, daß in der Nichtzuziehung eines Geologen während der Vorarbeiten eine Unterlassung zu erblicken sei, die zum Teil Schuld an den jetzigen Verhältnissen trüge. Ein derartiger Vorwurf ist meiner Meinung nach unbegründet und verfehlt, denn auf einen diesbezüglichen Antrag ist vom Magistrate mit dem geologischen und hydrologischen Aufschluß des Geländes, nachdem die Hoffnung auf ein reichliches und brauchbares Grundwasser in der Ohle-Niederung vorhanden war, der Kgl. Baurat Thiem betraut worden als derjenige Geologe, der in bezug auf den Bau von Grundwasseranlagen anerkannter-

[1]) Es folgte eine kurze Beschreibung der Anlage, des Verlaufs des Hochwassers am 28. März 1906 mit seinen Folgeerscheinungen und die Bekanntgabe der getroffenen Maßnahmen. In bezug auf die Einzelheiten wird auf die Veröffentlichung des Referenten im Heft 6 des 13. Bandes dieser Zeitschrift verwiesen.

maßen die größte Erfahrung und den bedeutendsten Ruf besaß. Die umfassenden, einige Jahre währenden Vorarbeiten des Genannten führten schließlich zu dem Projekt, wie es seitens der städtischen Behörden s. Z. fast einstimmig angenommen und ausgebaut wurde. Die Anlage hat sich, wie die Tatsachen beweisen, auch ein Jahr lang auf das allerbeste bewährt und ein in jeder Beziehung tadelloses Trinkwasser geliefert. Hätte die Anlage in quantitativer Beziehung das gehalten, was berechnet war, dann wäre eine Veränderung der Qualität des Wassers sicherlich nicht eingetreten. Das Versagen der Ergiebigkeit kann aber auch kaum zur Konstruktion eines Vorwurfs gemacht werden. Thiem rechnete, wie er in seinem abschließenden Gutachten ausdrücklich ausführt, nicht allein auf die aus dem Diluvium kommenden und in das Alluvium fließenden Grundwässer; es sollten auch die Flüsse, insbesondere die Oder, als Erzeuger bis dahin nicht vorhandener Grundwassermengen ausgenutzt und letztere gewonnen werden. Die Wirkung der Flüsse war so gedacht, daß diese nicht allein ihr Wasser in das benachbarte Grundwasser nach erfolgter Absenkung des Spiegels treten ließen, sondern daß sie das Gelände der Fassung auch überfluteten. Die angenommene Schwerdurchlässigkeit der oberen Bodenschichten des Fassungsgebietes im Verein mit der Tatsache, daß im Jahre 1897, in welchem der Versuchsbrunnen im Betriebe war, das Hochwasser in 3 Abschnitten 22 Tage mit einer höchsten Erhebung von 0,42 m das Gelände überflutete, führten zur Konstruktion eines Grundwasserstromes, der damals zweifellos vorhanden und nach dem entworfenen Höhenschichtenplan unterhalb von Tschechnitz der Ohle zufließen mußte. Die bekannte Wasserarmut der Jahre 1904—1906, die u. a. darin zum Ausdruck kommt, daß in dieser Dreijahrsfolge das Hochwasser in 4 Abschnitten nur 10 Tage mit einer höchsten Erhebung von 0,19 m dauerte, mußte auf die Ergiebigkeit des Grundwassers höchst ungünstig einwirken und hierin erblickt Thiem, und nach meiner Auffassung nicht mit Unrecht, die Hauptursache des Rückganges der Ergiebigkeit des Grundwassers, Erscheinungen, die übrigens in fast allen Gegenden Deutschlands zu jener Zeit beobachtet sind. Mit der Möglichkeit des Nachlassens der Ergiebigkeit ist aber bei Projektierung der Anlage von Anfang an gerechnet worden, denn die äußerste Heberleitung endigt mit einem Rohre von 500 mm Weite, kann also beliebig verlängert werden und aus neuen Gebieten Wasser ziehen. Die weiteren Entnahmegebiete sind nach neueren Untersuchungen indessen weniger wasserreich, da hier der Geschiebemergel Erhebungen aufweist, die eine Verminderung der wasserführenden Schichten des Alluviums bedingen. Infolge des Wasserreichtums des Fassungsgebietes während des Betriebes des Versuchsbrunnens konnten die infolge seitlichen Eindringens von Flußwasser in den Untergrund sich entwickelndten Grundwasserströme nicht untersucht werden, so daß diese Bezugsrichtung, auf die Thiem in Zukunft aber den Hauptwert legte, nicht erprobt, bezw. ausgenutzt werden konnte. Das nur teilweise Zutreffen einer Voraussetzung, die experimentell vorher nicht näher zu prüfen war, kann unter Berücksichtigung der geschilderten Niederschlagsverhältnisse kaum zu irgend einer begründeten Bemängelung benutzt werden. Selbstverständlich suchte man, schon der Billigkeit wegen, auch hier erst mit dem Notwendigsten auszukommen; erwies sich dasselbe durch die Erfahrung — und bei Grundwasserversorgungen ist man häufig auf nachträgliche Erfahrungen angewiesen — als unzureichend, dann stand nichts im Wege durch Verlängerung der Anlage die Ergiebigkeit entsprechend zu erhöhen, vorausgesetzt, daß nicht abnorme Zeiten, die, wie im Jahre 1904 und 1905, überall eine ganz erhebliche Senkung des Grundwasserspiegels zur Folge hatten, das im Gelände vorhandene Quetschwasser der Flüsse einfach in diese zurücktreten ließen.

Sollte der zu große Abstand der Fassungsanlage von der Ohle — Thiem führt hierfür ganz bestimmte Gründe an — ein Fehler sein, dann dürfte er aller Voraussicht nach reparabel sein, da durch künstliche Bewässerung des Fassungsgebietes, hauptsächlich im Zuge der Brunnengruppe oder deren Nähe, das dem Boden durch die Entnahme des Wassers entzogene Quantum jeder Zeit ohne große Kosten zugeführt werden kann, und auf dieser Idee beruhen die von den verschiedensten Seiten vorgeschlagenen Mittel zur Vermeidung ähnlicher Katastrophen, wie wir sie im März vorigen Jahres erlebt haben. Ich komme hierauf kurz noch am Schlusse zurück.

Die geringe Ergiebigkeit des Grundwassers hängt mit der Änderung der Wasserbeschaffenheit nur indirekt insofern zusammen, als infolge der ersteren eine dauernde Trockenlegung und Ausdörrung infolge energischer Wasserverdunstung gewisser Alluvialschichten während des ersten Betriebsjahres veranlaßt wurde. Wären diese Alluvialschichten frei von organischen Schlickstoffen gewesen, dann hätten weder die unlöslichen dort lagernden Eisen- noch die Manganverbindungen nachteilig auf die Qualität des Grundwassers einwirken können. Das was tatsächlich erfolgt ist, konnte man nicht voraussehen, es sei denn, daß man vorher den Boden auf das Vorhandensein von Sulfiden des Eisens und Mangans untersucht hätte, was nach meiner Kenntnis nicht geschehen ist. Hier hätte die Zuziehung des Chemikers vielleicht von ausschlaggebender Bedeutung sein können. Nachträglich ist man nach Erkennung der Ursachen immer klüger als zuvor und deshalb leicht geneigt, auf Grund der soeben gewonnenen Erkenntnisse Rückschlüsse zu machen. Tatsächlich hat Thiem das Übel ebensowenig vorhergesehen, als irgend einer der anderen zugezogenen Sachverständigen, ganz zu schweigen von außenstehenden und mit der Materie ungenügend oder gar nicht vertrauten Personen. Mysteriöse vorherige Andeutungen ganz unbestimmter Art konnten selbstverständlich eine ernsthafte Beachtung nicht finden. Wenn trotzdem noch der Vorwurf erhoben wird, daß die städtischen Behörden das Übel vermieden haben würden, wenn sie einen „reinen" Geologen und insbesondere einen mit den Verhältnissen des Oderlandes vertrauten Geologen befragt hätten, so könnte es eigentlich genügen, darauf hinzuweisen, daß die beiden — neuerdings — befragten Geologen über die Quelle des Mangangehaltes auch jetzt — nachträglich — völlig verschiedener Ansicht sind, wie vorher bereits angedeutet ist. Tritt man der Auffassung des einen bei, dann ist das so gründlich erforschte Alluvium ganz unbeteiligt an der schlechten Wasserbeschaffenheit; folgt man der anderen Auffassung, dann sind gerade die Alluvialschichten der Störenfried. Es sei deshalb hervorgehoben, daß der Magistrat schon im Jahre 1888, als die Möglichkeit einer Grundwasserversorgung ernstlich erörtet wurde, die Gutachten der für die hiesigen Verhältnisse zuständigsten Geologen, nämlich des Geh. Bergrats Prof. Dr. Roemer von der hiesigen Universität, des Berghauptmanns Ottiliae vom hiesigen Oberbergamt und des Dr. Kunisch eingeholt hat. Diese Gutachten gingen dahin, daß in den tieferen Erdschichten des Tertiär zwar Wasser zu vermuten sei, daß aber dieses Wasser, wenn es in genügender Menge gefunden würde, wegen seiner chemischen Verunreinigungen und des hohen Wärmegrades für die Versorgung der Stadt ungeeignet sei, daß dagegen vermutlich gutes Wasser in genügender Menge im Alluvium unter den ausgedehnten Wiesen und Sumpfflächen zwischen Oder und Ohle zu finden sein würde. Die Gutachten empfehlen also geradezu ein Gelände, wie es im verseuchtesten Teil des jetzigen Fassungsgebietes vorliegt. Die Stimmen, welche alles Heil von den Geologen erwarten zu müssen glaubten, dürften durch den Hinweis auf diese Tatsachen vielleicht zu einer Revision ihrer Ansichten geführt werden.

Für mich stand, als ich zum ersten Male näheres von der Sache hörte — ich war, wie vielleicht bekannt, zur Zeit des Eintrittes der Kalamität und noch bis Mitte Juni vorigen Jahres in einem anderen Wirkungskreise tätig — von vornherein fest, daß hier nicht so sehr geologische, als chemische bezw. biologische Fragen zu entscheiden seien und ich konzentrierte nach Übernahme meiner Amtsgeschäfte meine Mitwirkung haubptsächlich in dieser Richtung. Das Beweismaterial für die von Anfang an bei mir feststehende Annahme, daß die Kalamität eine Folge der Auslaugung von Bodenschichten sei, in welchen massenhafte Anreicherungen von Sulfiden oxydiert waren, suchte ich mir durch Beobachtungen und Feststellungen an Ort und Stelle selbst zu verschaffen. Es gelang mir nun sehr bald, den Sitz der Manganverbindungen die man bislang vergeblich gesucht hatte, ausfindig zu machen, sowie Tatsachen zu ermitteln, die auf eine Wirkung von schwefelsauren Eisenverbindungen sowie von freier Schwefelsäure direkt hinwiesen. Es galt nun, alle Einzelbeobachtungen, die nach Hunderten zählen, mit den bei und nach Eintritt der Kalamität beobachteten und registrierten Veränderungen in Verbindung zu bringen. Ich muß es mir angesichts der beschränkten Zeit versagen, Ihnen mein Beweismaterial einzeln vor Augen zu führen; ich wiederhole nur kurz, daß der Luftsauerstoff die unter Reduktionsbedingungen im Grundwasser gebildeten Sulfide des Eisens und Mangans nach vorangegangener dauernder Absenkung des Grundwasserspiegels und nachfolgender Ausdörrung der oberen mit organischem Schlick durchsetzten Bodenschichten, zu schwefelsauren Salzen oxydiert hat. Diese blieben an der Stelle ihrer Entstehung lagern, die Sandkörner gewissermaßen als feine Häute umkleidend. Das spätere Überflutungswasser drang durch die gebildeten zahlreichen Trockenrisse und Kanäle des auch ohne diese keineswegs überall schwer durchlässigen Bodens in die darunter liegenden Sande ein, löste die sekundär gebildeten Salze und die aus der Zersetzung der Eisensulfate weiter abgespaltene freie Schwefelsäure auf, reicherte sich mit diesen Stoffen an, löste etwa angetroffenes Mangansuperoxyd zu Mangansulfat und schob bei seinem weiteren Vordringen die immer mehr sich konzentrierende saure Salzlösung vor sich her. Bei Berührung mit dem Spiegel des Grundwassers sanken die Salze vermöge ihrer Schwere schnell in die Tiefe, während sich das von oben eingetretene kältere Wasser größtenteils auf das Grundwasser lagerte.

Auf diese Weise habe ich seinerzeit die Ursachen der Wasserverschlechterung erklärt und durch Beibringung eines reichhaltigen Materials zugleich bestimmt nachweisen können, daß die Annahme eines tertiären oder eines diluvialen Wassereinbruchs in das Grundwassergebiet ein Fantasiegebilde war. Nachdem die Arbeiten im großen und ganzen bereits abgeschlossen waren, erfolgte unvermittelt die Probe aufs Exempel, indem im September vorigen Jahres eine abermalige Überflutung des Geländes einsetzte. Die Folge davon war, wie diesseits vorausgesagt, eine gewissermaßen programmmäßige Wiederholung der Kalamität der Märztage, die anfangs so rätselhaft erschienen war.

Nach dieser durch ein Naturereignis veranlaßten vollständigen Bestätigung der Richtigkeit unserer Ansicht, das uns weiterhin Gelegenheit gab, direkte Beobachtungen zu machen, die wir bei der ersten Kalamität nur als Folgeerscheinungen kennen und erklären lernten, hätte man erwarten dürfen, daß Einwände ohne überzeugende Beweistatsachen nicht mehr geltend gemacht wären. Da dies nicht geschehen, muß ich auf die vorgebrachten Einwände näher eingehen.

Die im Laboratorium von anderer Seite mit den verschiedensten Erdbodenproben angestellten Prüfungen über die Schwerdurchlässigkeit derselben für Wasser können

die von uns im Gelände im großen durchgeführten Versuche und festgestellten Beobachtungen in keiner Weise entkräften. Hier haben wir es außerdem unten noch mit der Saugwirkung der Heber und oben mit der Druckwirkung der Wassersäule, die auf dem Terrain steht, zu tun, Faktoren, die einem schnellen Eindringen des Wassers außerordentlich förderlich sind. Wenn sich, wie beim Herbsthochwasser, innerhalb von 7 Tagen der Grundwasserstand im ganzen Gelände um 2—3 m durchschnittlich heben konnte, sodaß rechnerisch eine Wasserzunahme von etwa 5 Millionen Kubikmeter ermittelt wurde, und wenn man andererseits die Durchgangsgeschwindigkeit in horizontaler und vertikaler Richtung (nach unseren Feststellungen 1—1,4 m in der Stunde) berücksichtigt, so kann eine andere Möglichkeit, als daß das Wasser hauptsächlich nur durch Versickern von oben her eingedrungen ist, überhaupt nicht in Frage kommen, da das Quetschwasser der Flüsse Wochen und Monate gebraucht hätte, um in die Nähe der Brunnenlinie und jenseits über diese hinaus zu gelangen. Wer sich dieser so offenkundigen und durch die aufgenommenen Querprofile der Wasserstände so klar bewiesenen Tatsache verschließt, muß an Wunder glauben, die bei dem jetzigen Stande der Naturwissenschaften und in unserer aufgeklärten Zeit denn doch nicht mehr modern sind.

Als wesentliche Argumente gegen die von mir gegebenen Erklärungen sind weiter noch folgende Beobachtungen ins Treffen geführt: Einmal die Nichtsteigerung des Bakteriengehaltes im Grundwasser, sodann das massenhafte Auftreten von Eisenoxydulverbindungen, die, falls die obige Erklärung richtig wäre, innerhalb einer Zeit von weniger als 24 Stunden hätten löslich gemacht, bezw. neu gebildet sein müssen. Beide Überflutungen lösten, wie bereits mitgeteilt, in dieser Richtung die gleichen Erscheinungen aus. Diese doppelte Koinzidenz, die unmöglich rein zufälliger Art sein kann, beweist mir auf das klarste nicht nur den Durchtritt des Überflutungswassers durch die oberen Bodenschichten, sie weist auch direkt auf einen Auslaugungsprozeß in den letzteren hin. In vollem Einklang damit steht, daß Hebungen des Wasserspiegels, z. B. beim Stillstand der Wasserförderung, mit Überschwemmungen gleichsinnig wirken, indem dabei obere trocken gelegte Bodenschichten mit angestautem Wasser in Berührung kommen, das von unten her auslaugend wirkt und die gelösten Salze in die Tiefe sinken läßt. Eine auf experimentelle Unterlage gestützte sichere Erklärung hatte man bislang dafür nicht und aus diesem Grunde habe ich die Eisenfrage in meinem ersten Gutachten auch nur kurz gestreift und mich ausschließlich mit der Herkunft des Mangansulfats befaßt. Ich bin nunmehr in der Lage, auf Grund neuerer Untersuchungen die noch bestehenden Unklarheiten in dieser Richtung zu beheben, so daß kaum etwas in Dunkel gehüllt bleibt.

Ein weiterer Punkt, der zur Entkräftung meiner Ansicht herangezogen wurde, betrifft den Temperaturabfall, der erst fünf Tage nach der Überflutung des Geländes im Grundwasser festgestellt wurde. Ich erblickte darin einen Beweis für das Eindringen von Oberflächenwasser, während von anderer Seite der Temperaturabfall zu einem solchen gegen das Eindringen von Wasser von oben erhoben ist. Offenbar zu Unrecht.

Das eindringende 5—6° C kältere Überflutungswasser konnte sich nach Erreichung der Durchgangszone — derjenigen Bodenschichten mit stets gleichbleibendem Wassergehalt, entsprechend der wasserhaltenden Kraft derselben — nicht sofort mit dem darunter befindlichen Grundwasser mischen, sondern unter Auflagerung auf das Wasser der ersteren nur einen Druck auf das letztere ausüben. Bei der hohen

spezifischen Wärme des Wassers erfolgte an der Berührungsgrenze der zwei Wasserschichten nur ein allmählicher Austausch der Temperaturen. Erst nach Verdrängung des alten Wasservorrates durch Entnahme konnte das von oben nachdringende kältere Wasser in die Heberohre gelangen, nachdem es einen Teil seiner, sagen wir in diesem Falle „Kälte“ an das wärmere Erdreich und die darin befindliche Feuchtigkeit bezw. das Grundwasser abgegeben hatte. Wie ich weiter unten ausführen werde, mußte sich das Eindringen des Wassers von oben her an anderen Erscheinungen viel früher offenbaren als an den Temperaturveränderungen des Grundwassers. Diese letzteren sind seinerzeit nicht im Gelände oder auf der Pumpstation in Schwentnig, sondern auf dem Wasserwerk am Weidendamm gemacht und nicht so sorgsam ausgeführt, wie das jetzt geschieht, wo man, der Erkenntnis der Wichtigkeit solcher Messungen folgend, derartige Beobachtungen regelmäßig vornimmt, auch jetzt auf dieselben einen natürlich weit größeren Wert legt als früher. Immerhin ist, wie bereits erwähnt, der Temperaturabfall deutlich festgestellt worden. Nun hat sich die Verschlechterung des Wassers hauptsächlich im Gebiete der Gruppe III auf Tschechnitzer Gelände geltend gemacht. Hier war auch die Absenkung des Grundwasserspiegels die größte — teilweise erhob sich der Wasserspiegel nur noch 30 cm über die Unterkante der Heberohre — und demgemäß der Vorrat an Grundwasser am geringsten. Hier lag somit die Möglichkeit des schnellen Eindringens gewaltiger Wassermassen vor und hier muß zweifellos auch die Abkühlung des Grundwassers sehr viel größer gewesen und auch erheblich früher eingetreten sein. In den anderen Gruppen dagegen mit ihren ungleich höheren Wasserständen konnte die Beeinflussung, wenn überhaupt, erst sehr viel später zur Geltung kommen. Da nun das gesamte geförderte Wasser in einer gemeinsamen ausgedehnten Sammelleitung zum Wasserwerk gedrückt wird, mußte ein Wärmeaustausch des von Gruppe III her zuströmenden kälteren Wassers mit dem weniger oder gar nicht beeinflußten Grundwasser aus den beiden anderen Gruppen stattfinden. Berücksichtigt man zudem die entsprechenden Quantitäten und den langen Weg der Leitungen außerhalb des Beeinflussungsbereiches, so konnte der Temperaturabfall des gesamten Wassers nur unerheblich sein; auch durfte er nach dem Vorhergesagten nicht unmittelbar in die Erscheinung treten, da das wärmere Grundwasser erst durch fortgesetzte Entnahme verdrängt werden mußte. Mit diesen Erwägungen stehen denn auch die tatsächlichen Beobachtungen in vollem Einklang. Die frühzeitige Absperrung der Gruppe III war der Anlaß, daß der Temperaturabfall nur kurze Zeit bemerkbar war.

Um die von mir gegebene Deutung des beobachteten Temperaturabfalles nach Eintritt der Kalamität sicher zu stellen, habe ich, wie bei allem, wo Meinungsverschiedenheiten auftauchten, den Weg des Experimentes beschritten.

Versuch I.

In eine cylindrische, unten mit Korkstopfen verschlossene und mit Abflußhahn versehene Glasröhre wurde ausgewaschener trockener Sand in einer Höhe von 57,5 cm gefüllt. Das Volumen dieser Sandschicht betrug 874 ccm. Zur vollständigen Ausfüllung der Poren zwischen den Sandkörnern waren 260 ccm Wasser erforderlich; mithin betrug das Porenvolumen etwa 30 %. Nachdem der Apparat und das darin befindliche Wasser Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde solange destilliertes Wasser durch den Sand filtriert, bis ein klares und farbloses Filtrat erzielt war. Der untere Hahnablauf wurde geschlossen, als der Wasserspiegel in einer Ebene mit der Oberkante der Sandschicht stand. Alsdann wurden 200 g des auch zu Versuch II

benutzten, nur grob gepulverten Schlickbodens auf den Sand gegeben und auf 3—4° C abgekühltes destilliertes Wasser auf den letzteren gegossen, zugleich der untere Abfluß wieder geöffnet und das ziemlich rasch abtropfende Wasser in Glasgefäßen von bekanntem Inhalt aufgefangen, wobei die Temperaturen desselben dauernd gemessen wurden. Während der Dauer des Versuchs wurde Sorge dafür getragen, daß das durch die Schlickschicht, deren Höhe 24,5 cm betrug, passierende Wasser eine gleichbleibende Temperatur von 3—4° C beibehielt. Die Zimmertemperatur betrug während der genannten Zeit 18—18,5°. Abgesehen von den Temperaturfeststellungen wurden die einzelnen Wasserproben noch auf Gehalt von Trockenrückstand, qualitativ auf Reaktion und Farbe, desgleichen auf Eisen und Mangansalze geprüft. Die näheren Einzelheiten ergeben sich aus der nachfolgenden Tabelle A (S. 49), wozu noch bemerkt sein mag, daß die Verschiedenheit der Ablaufgeschwindigkeiten auf wechselnde Druckhöhe zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse dieses Versuches lehren überzeugend, daß die früher von mir gegebenen Erklärungen der Vorgänge richtig waren; erst mußte sich der Einfluß der aus dem Schlickboden gelösten Salze und sehr viel später derjenige der Temperaturen geltend machen. Wenn wir es lediglich mit einer Auflagerung des von oben eingedrungenen Wassers auf das in der Sandschicht befindliche zu tun hätten, dann würde sich erst nach Verdrängung des letzteren das Erscheinen des ersteren bemerkbar machen dürfen. Statt dessen wurden die ersten sichtbaren Veränderungen (Farbe des Ablaufs wurde braun) schon nach Ablauf von etwa 210 ccm beobachtet, während 260 ccm des ursprünglich vorhandenen Wassers hätten verdrängt werden müssen. Das Niedersinken der Salze erfolgt somit schneller als die Abwärtsbewegung des Wassers selbst, die hauptsächlich von dem Ablauf abhängig ist, der im vorliegenden Falle ein erheblicher war (im Mittel 0,8 m pro Stunde Filtriergeschwindigkeit), während die Geschwindigkeit der ersteren Bewegung durch die Konzentration der Salzlösung bedingt wird, die wiederum infolge der Grobkörnigkeit des Materials in Verbindung mit dem schnellen Durchtritt des Wassers durch dasselbe anfänglich eine nicht übermäßig hohe war. Der Temperaturabfall, auf den es mir hierbei hauptsächlich ankam, wurde erst beobachtet, nachdem reichlich 450 ccm Wasser abgelaufen waren, also etwa 75 % mehr als in der Sandschicht überhaupt vorhanden war.

Wie vorauszusehen war, erfolgt der Temperaturabfall nicht sprunghaft, sondern geht allmählich vor sich, was natürlich ist, da ein Temperaturaustausch zwischen den in diesem Falle wärmeren wassergesättigten Sanden und dem eindringenden kälteren Wasser erfolgen muß mit dem Endeffekt einer Abkühlung des ersteren und Erwärmung des letzteren.

Als Regel läßt sich auf Grund von vielen weiteren Beobachtungen in dieser Richtung hinstellen, daß je stärker die Konzentration der Auslaugungsprodukte und je langsamer die Entnahme des Wassers nach Berührung mit dem Grundwasser vor sich geht, desto größer die Zeitspanne ist zwischen dem Sichtbarwerden der chemischen Veränderung des Wassers und Temperaturbeeinflussung. Eine eigentliche Vermischung des von oben her eintretenden kälteren mit dem Grundwasser kann auch dadurch erfolgen, daß das erstere und infolge größerer Dichte schwerere Wasser in dem wärmeren so lange untersinkt, als noch Temperaturdifferenzen vorhanden sind. Daß dies tatsächlich erfolgt, läßt sich beim vorsichtigen Überschichten von wärmerem Wasser mit kälterem experimentell leicht feststellen. Wie dieser Vorgang in den Sanden verläuft, ist nicht ohneweiteres zu entscheiden, da eine nähere experimentelle Prüfung nicht mit ein-

[Fortsetzung S. 50.]

Tabelle A.

No.	Abgelaufene und aufgefangene Menge Wasser ccm	Zeitdauer des Ablaufs Minuten	Temperatur des Ablaufs zu Beginn der Füllung der Sammelgefäße	Temperatur des Ablaufs am Schluß der Füllung der Sammelgefäße	Trockenrückstand in 50 ccm g	Trockenrückstand im gesamten Ablauf g	Aussehen und Farbe des Ablaufs	Reaktion des Ablaufs	Eisensalze in Oxydform	Eisensalze in Oxydulform	Mangansulfat	Bakteriologische Beschaffenheit des Ablaufs	Bemerkungen
1	100	—	18,0°	18,1°	0,0008	0,0016	klar u. farblos	neutral	0	0	0	—	Ablauf vor Beginn des Versuchs.
2	110	3½	18,0°	18,1°	0,0010	0,0022	klar u. farblos	neutral	0	0	0	zahllose Keime	Beginn des Versuchs; erster Ablauf.
3	108	5½	18,2°	18,3°	0,0652	0,1434	opalisierend, Spur gelblich	schwach sauer	vorhanden	vorhanden	Spuren	—	Die Proben wurden unmittelbar hintereinander entnommen. (No. 3–8)
4	111	5	18,2°	18,3°	1,2914	2,8410	klar, dunkelbraun	stark sauer	starke Reaktion	starke Reaktion	starke Reaktion	steril	
5	110	4¾	18,5°	18,5°	0,9984	2,1970	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	—	
6	110	6¼	18,5°	17,6°	0,7171	1,5770	"	"	"	"	"	—	
7	110	7	17,0°	15,4°	0,5280	1,1620	klar, hellbraun	deutlich sauer	"	"	"	steril	
8	110	6½	15,2°	13,0°	0,4630	1,0190	desgl.	desgl.	"	"	"	—	
9	50	—	—	—	0,4628	0,4628	klar, hellbraun	deutlich sauer	starke Reaktion	starke Reaktion	starke Reaktion	—	1¼ Stunden nach Sperrung des Ablaufs.
10	50	—	—	—	3,2256	3,2256	klar, dunkelbraun	stark sauer	starke Reaktion	starke Reaktion	starke Reaktion	—	Weitere 18 Stunden nach Sperrung des Ablaufs.
11	110	—	—	—	2,7214	5,9873	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	steril	Die Proben wurden unmittelbar hintereinander im Anschlusse an No. 10 entnommen. (No. 11–22)
12	110	—	—	—	2,5036	5,5079	"	"	"	"	"	—	
13	250	—	—	—	0,8804	4,4020	klar, hellbraun	"	"	"	"	—	
14	250	—	—	—	0,2984	1,1936	desgl.	"	"	"	"	—	
15	500	—	—	—	0,1614	1,6140	"	"	"	"	"	steril	
16	500	—	—	—	0,0954	0,9540	"	deutlich sauer	"	"	"	—	
17	500	—	—	—	0,0732	0,7320	"	desgl.	"	"	deutliche Spuren	steril	
18	500	—	—	—	0,0684	0,6840	klar, gelblich	"	"	"	desgl.	—	
19	1000	—	—	—	0,0370	0,7400	desgl.	"	"	"	Spuren	—	
20	1000	—	—	—	0,0248	0,4960	"	"	"	"	"	—	
21	1000	—	—	—	0,0182	0,3640	klar, schwach gelblich	"	Spuren	Spuren	minimale Spuren	—	
22	1000	—	—	—	0,0132	0,2640	desgl.	"	"	"	0	—	
23	1000	—	—	—	0,0338	0,6760	deutlich gelblich	deutlich sauer	deutliche Reaktion	deutliche Reaktion	deutliche Spuren	—	Nach nochmaliger 20-stündiger Sperrung des Ablaufs.
24	1000	—	—	—	0,0133	0,2660	Spur gelblich	schwach sauer	desgl.	desgl.	Spuren	—	Unmittelbar nach No. 23 entnommen.
25	1000	—	—	—	0,0210	0,4200	Spur gelblich	schwach sauer	deutliche Reaktion	deutliche Reaktion	deutliche Spuren	—	Nach abermaliger 20-stündiger Sperrung des Ablaufs.
26	1000	—	—	—	0,0082	0,1640	farblos	desgl.	desgl.	desgl.	0	—	Die Proben wurden unmittelbar hintereinander im Anschlusse an No. 25 entnommen. (No. 26–27)
27	1000	—	—	—	0,0059	0,1180	"	"	"	"	0	—	
	12589					37,2128							

[Fortsetzung von S. 48.]
fachen Hilfsmitteln durchzuführen ist. Da das rasche Niedersinken der Salze auch in zwei gleichmäßig temperierten Wässern vor sich geht, ist bewiesen, daß diese Bewegung unabhängig von der durch Temperaturverhältnisse bedingten Wasserbewegung erfolgen kann.

Um Material für spätere Untersuchungen bei der Hand zu haben, habe ich im Juli vorigen Jahres aus einigen auf Tschechnitzer Gelände in der Nähe der am meisten verseuchten Brunnenstrecke ausgehobenen Schachtlöchern geeignete größere würfelförmige Bodenproben von 30—40 cm Seitenlänge aus verschiedener Tiefe herausnehmen lassen und sie bis jetzt auf dem Boden des chemischen Untersuchungsamtes der natürlichen Trocknung durch die Luft ausgesetzt. Es war dabei beabsichtigt, die Vorgänge, wie sie sich nach diesseitiger Auffassung im Gelände innerhalb des trocken gelegten Bodens abgespielt haben, durch natürliche Austrocknung an der Luft künstlich wieder zu erzeugen, und dies ist ist innerhalb einer 7 ½-monatlichen Lagerung in geradezu instruktiver und jeden weiteren Zweifel ausschließender Weise gelungen.

Im ganzen waren an sieben verschiedenen Stellen des Tschechnitzer Geländes derartige Bodenproben ausgehoben, desgleichen eine weitere innerhalb des Deiches auf vom Überflutungswasser nicht beeinflußtem Terrain.

Sämtliche Proben waren vorher auf wasserlösliche Salze des Eisens und Mangans sowie auf lösliche Sulfate überhaupt geprüft worden, und es hatten dabei, wie bei fast allen zu jener Zeit eingelieferten frischen Bodenproben, die vorher genannten Stoffe nur in Spuren festgestellt werden können. Die kürzlich vorgenommene Aufarbeitung des Materials hat Ergebnisse geliefert, die meine Ansichten über die eigentlichen Ursachen der Kalamität auf das Schlagendste bewiesen.

Besonders interessant sind die Veränderungen, die eine mit reichlichen Mengen von organischen Gebilden (Reste einer untergegangenen Eichenvegetation) durchsetzte, in einer Tiefe von 0,65—0,90 m entnommene, dunkelbraun gefärbte, poröse Lette von beinahe torfähnlichem Charakter zeigte. Bei äußerlicher Betrachtung der stark eisenschüssigen Probe konnte man feststellen, daß die Farbe heller geworden und zahlreiche Poren, Kanäle und klaffende Trockenrisse entstanden waren, die eindringendem Wasser überall mit Leichtigkeit einen Durchgang gestatteten. Das durchtropfende Wasser besaß dunkelbraune Färbung und zeigte bei qualitativer Prüfung eine außerordentlich stark saure Reaktion, hervorgerufen durch die Anwesenheit freier, d. h. ungebundener Schwefelsäure, und enthielt weiterhin große Mengen von gelösten Salzen des Eisens in Oxydul- und Oxydform neben viel Mangansulfat. Diese Schlickschicht entstammte einem jener auf dem Gelände reichlich vorhandenen Altwasserläufe. Vergleicht man nun diese festgestellten Veränderungen mit den Beobachtungen, die ich seinerzeit im Gelände an den Stellen machte, an denen die 3000 Kubikmeter ausgehobenen Schlicks aus dem eingeebneten Altwasserkolke auseinandergestreut waren, und wovon in dem eingangs erwähnten Bericht die Rede ist, so ergibt sich, daß meine damalige Erklärung, daß hier eine freie Säure, welche das Eingehen der Vegetation verursacht hatte, in Wirkung getreten sein mußte, richtig war. Der an der Oberfläche ausgetrocknete Schlick hatte sich in gleicher oder ähnlicher Weise verändert wie die vorstehend beschriebene Probe, hatte unter anderem massenhaft Sulfate und freie Schwefelsäure gebildet und diese letztere hat die Vegetation vernichtet.

Diese humosen Letten hatte ich als die allein gefährlichen Bodenschichten angesprochen und wie die jetzt vorliegenden Erfahrungen unzweideutig ge-

lehrt haben, spielen sich nur in diesen Schichten nach ihrer Trockenlegung die verhängnisvollen Umsetzungen ab. Die oben erwähnte Schlickprobe zeigte im lufttrockenen Zustande folgende Zusammensetzung, die inbezug auf Schwefelsäure, Schwefelkies und Schwefel in elementarer Form besonders interessiert.

Feuchtigkeit (bei 110°)	24,20 %
Glühverlust (Organische Stoffe etc.)	38,43 „
Gesamt-Eisen (als Fe_2O_3)	4,84 „
Mangan (als MnO_2)	0,27 „
Elementarer Schwefel	0,40 „
Schwefelkies (FeS_2)	1,50 „
Wasserlösliche Stoffe	16,50 „
davon Glührückstand	12,07 %
„ Glühverlust	4,43 „
Schwefelsäure (SO_3)	8,82 %
Reaktion	stark sauer

Mit diesem Material wurde zunächst folgender Versuch gemacht:

200 g wurden in einer Glasflasche mit 1 Liter destilliertem Wasser übergossen und unter öfterem Umschütteln bei Luftabschluß eine halbe Stunde lang ausgelaugt, dann filtriert. Das klare, aber dunkelbraun gefärbte Filtrat, das stark saure Reaktion zeigte, wurde sofort einer chemischen Untersuchung unterzogen, wobei sich folgende Zusammensetzung ergab:

In 1 Liter des Filtrats sind enthalten Gramme:

		Entsprechender Gehalt an SO_3
Gesamtrückstand (100°)	17,980	—
Schwefelsäure (SO_3)	9,190	—
Schwefelsaures Eisenoxyd ($Fe_2(SO_4)_3$)	6,7285	(4,0371)
Schwefelsaures Eisenoxydul ($FeSO_4$)	2,2338	(1,1757)
Schwefelsaurer Kalk ($CaSO_4$)	1,0255	(0,5987)
Schwefelsaure Magnesia ($MgSO_4$)	0,3539	(0,2879)
Schwefelsaures Manganoxydul ($MnSO_4$)	0,0730	(0,0486)
Schwefelsaure Alkalien (als Na_2SO_4)	0,6740	(0,3794)
Summe der Einzelbestandteile	11,0887	6,4774

Beim gelinden Erhitzen des noch feucht erscheinenden Trockenrückstandes schwärzte sich dieser und entwickelte weiße schwere Dämpfe von freier Schwefelsäure. Bindet man die vorhandenen Basen sämtlich an Schwefelsäure, so werden von den insgesamt vorhandenen 9,19 g der letzteren nur etwa 6,48 g gebunden, während 2,71 g ungebunden bleiben, die somit in freier Form vorhanden sein müssen. Zu noch höheren Werten gelangte ich, als ich durch anhaltendes Kochen am Rückflußkühler unter Einleiten von Luft das Eisen vollständig zur Abscheidung gebracht hatte und die resultierende filtrierte Flüssigkeit direkt bis zum Neutralisationspunkte mit Alkali absättigte.

Berücksichtigt man, daß bei der Versuchsanordnung und der verhältnismäßig kurzen Behandlung des Bodens mit Wasser nur etwa 54 % der löslichen Stoffe und etwa 52 % der löslichen Schwefelsäure ausgelaugt sind, so wird man ermessen, wie viel stärker die Konzentration der Salzlösung sein muß, wenn wenig Lösungswasser vorhanden und dies obendrein langsam den Boden durchdringt, so daß eine Anreicherung stattfinden kann. Unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis der Gesamt-

Schwefelsäure zur Menge der ungebundenen im Boden ebenso ist, wie in seinem wässerigen Auslaugungsprodukt, würden sich auf 1 kg des lufttrockenen Schlicks rund 31,86 g 100 %-ige Schwefelsäure (als H_2SO_4) berechnen. Denkt man sich solchen Schlick bei einer Mächtigkeit von nur 10 cm gleichmäßig auf einer Fläche von 1 ha verteilt, und setzt man den Rauminhalt von 1 cdm = 1 kg, so würde die genannte Fläche eine Menge von etwa 31 860 kg konzentrierter Schwefelsäure beherbergen, die zu ihrer Neutralisation fast ebensoviel reinen kohlensauren Kalk benötigten. In Wirklichkeit ist aber die Menge der möglicherweise entstehenden freien Schwefelsäure noch höher zu veranschlagen, da bei der Zersetzung der Eisensulfate ebenfalls größere Mengen derselben gebildet werden. Wie gewaltig die Quantitäten der gebildeten Schwefelsäure sind, läßt sich aus folgendem ermessen: Nimmt man seit Eintritt der Kalamität eine mittlere Steigerung des Schwefelsäuregehaltes im Liter Grundwasser von 200 mg und eine täglich geförderte mittlere Wassermenge von nur 10000 cbm an, dann berechnet sich pro Tag ein Quantum von rund 2000 und pro Jahr ein solches von etwa 3/4 Millionen Kilogramm Schwefelsäure (SO_3). In Wirklichkeit dürften sich diese Werte vielleicht um das Vielfache erhöhen, da seit Einsetzen der Kalamität nur Wasser aus den am wenigsten in Mitleidenschaft gezogenen Gebieten des Fassungsgeländes gefördert wird und die verseuchtesten Brunnen bezw. Gruppen dauernd von der Versorgung ausgeschlossen sind. Mit welchen enormen Mengen zu rechnen ist, geht weiterhin daraus hervor, daß jede Spur von kohlensauren Erdalkalien (Kalk, Magnesia) im Gebiete der Gruppe III aus dem Erdboden verschwunden zu sein scheint, desgleichen auch schon aus wesentlichen Teilen der Gruppe II, wohin das Wasser aus der abgesperrten Gruppe III infolge höheren Wasserstandes allmählich vordringt. Es ist dies daraus zu folgern, daß die Wässer dieser Gebiete keine Bicarbonate mehr enthalten, sondern ausschließlich noch Sulfate. Daß bei diesen gewaltigen Mengen von Sulfaten in den Millionen von Kubikmetern Boden eine Reparatur des letzteren durch künstliche Zufuhr von Kalk oder Mergel, wofür ich anfangs eingetreten bin, in absehbarer Zeit nicht zu bewerkstelligen ist, liegt klar auf der Hand. Auf der anderen Seite verspricht auch eine Auspumpung in der Absicht, die verhängnisvollen und schädlichen Stoffe aus dem Boden zu entfernen, wenig Erfolg, wie aus den nachstehenden Versuchen und Überlegungen ersichtlich wird.

Versuch II.

In einen 1½ m hohen etwa 4½ cm im Durchmesser fassenden Glascylinder, der unten mit einem paraffinierten Korkstopfen, in welchem ein Glasrohr den Ablauf vermittelte, verschlossen war, wurde eine 47 cm hohe Schicht ausgewaschenen Sandes aus dem Gelände der Wasserfassung eingeschlemmt und solange destilliertes Wasser zugesetzt, bis letzteres völlig klar unten ablief.

Der Wasserspiegel wurde bis zur Oberkante der Sandschicht abgelassen, dann der untere Ablauf abgesperrt, so daß der Sand völlig wassergesättigt war. Darauf wurden von dem grob zerkleinerten vorher erwähnten Schlick 500 g auf die Sandschicht gebracht und destilliertes Wasser bis zur Oberkante des Cylinders zugegeben, zugleich der untere Ablauf geöffnet. Das von oben eindringende Wasser gebrauchte 25 Minuten, um die trockene, ebenfalls 47 cm hohe Schlickschicht zu durchdringen. An der wassergesättigten Sandschicht angelangt, wurde eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit sichtbar, die in dem Sande schnell nach unten zu dringen schien. Nach Verlauf von weiteren 4 Minuten trat dunkelbraun gefärbtes Wasser aus dem unteren Ablauf aus, trotzdem erst etwa 100 ccm Wasser überhaupt abgelaufen waren, so daß

das die Poren des Sandes ausfüllende Wasser überhaupt noch nicht verdrängt sein konnte. Dieser Vorgang erklärt sich, wie ich bereits wiederholt angedeutet habe, einfach auf folgende Weise: Das eindringende Wasser reichert sich bei seinem Vordringen in dem trockenen Schlick stark mit Auslaugungsprodukten an. — Im Augenblick der Berührung dieser stark konzentrierten Salzlösung mit dem Wasser im Sande (Grundwasser darstellend) lagert sich das erstere über das letztere, läßt aber die gelösten Salze vermöge ihrer Schwere schnell in dem unteren Wasser zu Boden sinken, so daß diese Salze sehr viel schneller zum Vorschein kommen als das eingedrungene Wasser selbst, das sich an der Berührungsfläche allmählich mit dem unteren vermischen kann bezw. zum Ablauf kommt, wenn das letztere verdrängt ist. Diese dem Auge sichtbare Beobachtung auf die Verhältnisse übertragen, wie sie sich im Gelände bei Eintritt der Katastrophe abgespielt haben, klärt alles in denkbar einfachster Weise auf. Man mußte erst die Wirkung der nach unten gesunkenen Salze und viel später, wie vorher auseinandergesetzt, erst die anderen Faktoren, z. B. die Temperaturerniedrigung beobachten, wie es auch tatsächlich der Fall gewesen ist. Der Versuch wurde nun in der Weise fortgeführt, daß immer neue Mengen destillierten Wassers aufgefüllt und das unten abtropfende Wasser in Flaschen von bestimmtem Fassungsraum aufgefangen wurden. Auf diese Weise sollte ermittelt werden, ob und mit welchen Wassermengen eine völlige Auslaugung des Bodens herbeigeführt werden könnte. Bakteriologische Untersuchungen vervollständigten die Aufklärungen.

Im ganzen wurden 11 Liter destillierten Wassers zugesetzt und das ablaufende Wasser in 17 Einzelproben zerlegt, von denen die ersten 12 je 400 ccm, die übrigen 5 etwa 1,1 bis 1,2 l faßten. Die getrennt vorgenommenen Untersuchungen dieser Wässer ergaben folgende Werte:

No. der Einzelprobe	Aufgefangene Wassermenge ccm	Gramme in den aufgefangenen Wassermengen					Gramme, bezogen auf je 0,4 Liter Wasser					Bakterien in 1 ccm Wasser
		Trockenrückstand bei 100°	Eisen (Fe) in Oxydulform	Gesamt-Eisen (Fe)	Schwefelsäure (SO_3)	Mangansulfat ($MnSO_4$)	Trockenrückstand bei 100°	Eisen (Fe) in Oxydulform	Gesamt-Eisen (Fe)	Schwefelsäure (SO_3)	Mangansulfat ($MnSO_4$)	
1	400	29,7512	1,2005	4,5312	11,4924	0,1704	29,7512	1,2005	4,5312	11,4924	0,1704	steril
2	400	22,5184	0,8840	2,9280	8,7110	0,1356	22,5184	0,8840	2,9280	8,7110	0,1356	"
3	400	3,3360	0,1720	0,5760	1,9790	—	3,3360	0,1720	0,5760	1,9790	—	"
4	400	2,1600	0,1006	0,2784	1,0976	—	2,1600	0,1006	0,2784	1,0976	—	—
5	400	1,6768	0,0691	0,2112	0,9146	—	1,6768	0,0691	0,2112	0,9146	—	steril
6	400	1,4768	0,0557	0,1440	0,7442	—	1,4768	0,0557	0,1440	0,7442	—	—
7	400	1,3088	0,0480	0,1152	0,6838	—	1,3088	0,0480	0,1152	0,6838	—	steril
8	400	0,9616	0,0326	0,0768	0,5032	—	0,9616	0,0326	0,0768	0,5032	—	"
9	400	1,0040	0,0654	0,0960	0,4966	—	1,0040	0,0654	0,0960	0,4966	—	"
10	400	0,8716	0,0480	0,0960	0,4198	—	0,8716	0,0480	0,0960	0,4198	—	—
11	400	0,6896	0,0446	0,0768	0,3632	—	0,6896	0,0446	0,0768	0,3632	—	—
12	400	0,5872	0,0264	0,0912	0,3052	—	0,5872	0,0264	0,0912	0,3052	—	—
13	1200	1,4352	0,0677	0,0720	0,8220	Spuren	0,4784	0,0224	0,0240	0,2740	Spuren	—
14	1100	0,8382	0,0607	0,0623	0,4477	0	0,3046	0,0221	0,0226	0,1628	0	—
15	1100	0,5962	0,0396	0,0407	0,2970	0	0,2168	0,0144	0,0148	0,1080	0	—
16	1150	0,2553	0,0290	0,0299	0,1368	0	0,0889	0,0101	0,0109	0,0476	0	—
17	1150	0,2553	0,0290	0,0299	0,1046	0	0,0889	0,0101	0,0109	0,0365	0	—
Sa.	10900	69,723	2,9609	7,4556	29,5187	—						

Aus den vorstehenden Werten ist deutlich zu erkennen, daß das zuerst aufgefangene Wasser das bei weitem konzentrierteste ist, wodurch erwiesen wird, daß die Auslaugungsprodukte mit dem ersten eindringenden Wasser schnell in die Tiefe geleitet werden. Es ist ein ganz regelmäßiger Abfall der Konzentration zu erkennen, nur bei Probe 9 ist eine Ausnahme zu bemerken. Diese ist dadurch zu erklären, daß der Abfluß über Nacht gesperrt war; die Salze hatten dadurch Zeit, in dem Wasser unterzusinken und sich somit schneller als dieses nach unten zu bewegen. Diese Tatsache, die in besonders lehrreicher Weise bei dem vorher mitgeteilten Versuch I in die Erscheinung tritt, erklärt nun auch die Beobachtungen, daß längere Sistierungen der Entnahme, z. B. bei Betriebsstörungen, mit denen jedesmal ein Heben des Grundwasserspiegels verbunden ist, gleichsinnig mit Überschwemmungen wirken müssen. In beiden Fällen kommt das Wasser mit bis dahin von ihm nicht benetzten Erdschichten in Berührung. Findet es lösliche Salze — und diese bilden sich, wie an dem mitgeteilten Beispiel klargestellt ist, innerhalb gewisser Zeitabschnitte stets von neuem in den trocken gelegten Schlickschichten — so werden diese gelöst und wandern, sobald Kommunikation vorhanden ist oder sich eingestellt hat, im Grundwasser in die Tiefe, wo sie durch die Heberrohre der Brunnen abgefangen und in das Sammelrohr gelangen, so den Salzgehalt des Wassers erhöhend. Meine in erstem Bericht hierüber abgegebene Erklärung der Vorgänge hat nunmehr durch das Experiment seine feste unerschütterliche Stütze erhalten und die vorher gestreiften Einwände, die von anderer Seite gegen diese Auffassung geltend wurden, sind hierdurch endgültig widerlegt. Von besonderer Wichtigkeit sind noch die Ergebnisse der bakteriologischen Untersuchungen der aufgefangenen Wässer. Weder die Gefäße noch der Sand oder das Wasser waren vorher sterilisiert und dennoch wurde nach Durchgang von 3,6 Liter Wasser durch den Apparat noch vollständig steriles Wasser erhalten. Selbstverständlich war der Schlickboden ebenfalls steril. Bei 6-tägiger Beobachtung der Kulturplatten war weder aus dem Erdboden selbst noch aus dem gefilterten Wasser die Entwickelung auch nur eines einzigen Keimes zu beobachten. Zu gleichen Ergebnissen führten die Untersuchungen bei Versuch II. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die freie Schwefelsäure diese keimtötende Wirkung hervorgebracht hat und auch in dieser Hinsicht hat das Experiment meine Auffassung über die Vernichtung der Bakterien, die mit dem Überflutungswasser durch den oberen Boden in den Bereich des Grundwassers etwa eingeschwemmt sein sollten, durchaus bestätigt. Man braucht aber nicht einmal das Vorhandensein freier Säure allein für ein Nichterscheinen von größeren Bakterienmengen im Grundwasser verantwortlich zu machen. Nach dem Vorhergesagten kann das Überflutungswasser mit größerer Geschwindigkeit nur bis zum Spiegel der Durchgangszone bezw. des Grundwassers in den Boden eindringen. Ist diese Grenze erreicht, dann sinken wohl die schweren Salze schnell im Wasser nach unten, die Bakterien aber bewegen sich nur in dem Maße abwärts, als das Wasser selbst nach unten vordringt. Dies geschieht aber so langsam — Abhängigkeit von der Entnahme — daß man bei solch mäßiger Geschwindigkeit ohne weiteres analog bisherigen Erfahrungen eine vollständig filtrierende Wirkung des feinen Sandes voraussetzen kann; dazu kommt die bald eintretende Sauerstoffarmut — der Sauerstoff wird zur Oxydation der Ferrosalze verbraucht — des Wassers, die den meisten Wasserbakterien die Lebensbedingungen erschwert oder abgräbt. Die absolut keimtötende Eigenschaft des zu den beschriebenen Versuchen dienenden Bodens gestattete nicht, auch in dieser Richtung das Experiment entscheiden zu lassen.

Bringt man in geeigneter Weise eine leicht wiederzuerkennende Bakterienkultur gleichzeitig mit einer das Wachstum dieser Kultur nicht beeinflussenden Salzlösung auf eine mit Wasser gesättigte Sandschicht, deren Bakterienflora bekannt ist und beobachtet die Zeit, welche vergeht, bis der Einfluß der Salzlösung sich bemerkbar macht und andererseits der Durchtritt der Bakterienkultur erfolgt, dann sind die dabei festgestellten Erfahrungen in der Tat geeignet, die vorstehende Erklärung zu beweisen bezw. zu berichtigen. Da Laboratoriumsversuche in dieser Richtung niemals die Verhältnisse im Gelände richtig wiedergeben können, habe ich auch aus diesem Grunde auf die Durchführung der ersteren verzichten zu sollen geglaubt, werde aber nicht unterlassen, damit auch nichts im Dunkel gehüllt bleibt, nach Eintritt günstiger Jahreszeit, die mir bislang zur Ausführung eines solchen Versuches im Gelände fehlte, einen Probeversuch in der gekennzeichneten Richtung anzustellen, der uns noch manche Aufschlüsse von Wert geben kann.

Von besonderem Interesse ist die Zusammensetzung der nach dem Auslaugen resultierenden Wasserproben. Es fällt sofort die außerordentliche Anreicherung von Salzen des Eisens, die, wie alle anderen Basen, ausschließlich als Sulfate vorhanden sind, in die Augen. Ferro- und Ferrisalze finden sich nebeneinander in bedeutenden Mengen, ein Beweis für die Beständigkeit des Ferrosulfats an der Luft. Beide Verbindungen umkleiden in dem lufttrockenen Boden die unlöslichen Bestandteile als feine Häute bezw. in Krustenform. Das Ferrosalz ist durch die gleichzeitig vorhandene freie Schwefelsäure anscheinend vor einer schnellen Oxydation geschützt, sein Bestand braucht nicht erst durch Abschluß der Luft, also im Grundwasser, wie von anderer Seite irrtümlicherweise angenommen ist, gesichert zu werden. Richtig ist, daß eine andere Form des Eisens, das Ferrobicarbonat, bei Anwesenheit von Sauerstoff nicht beständig ist und sich auch nicht bei Gegenwart desselben bilden kann; die Entstehung erfolgt ausschließlich unter Reduktionsbedingungen. Richtig ist ferner, daß bei Eintritt der Katastrophe noch viel von diesem Bicarbonat des Eisens im Grundwasser vorhanden war und richtig ist endlich, daß zurzeit kein Brunnen der Gruppe III und vielleicht höchstens nur die ersten der Gruppe II noch Eisenbicarbonat enthalten, während die Gruppe I fast ausschließlich solches enthält. Wie erklärt sich das? Die Wässer aus dem Brunnen der Gruppe III und die meisten der Gruppe II enthalten Ferro- und Ferrisulfate, die beim Zersetzen durch den Luftsauerstoff freie Schwefelsäure abspalten. Die im Tschechnitzer Gelände aus dem Schlick gebildeten kolossalen Mengen freier Schwefelsäure und saurer Sulfate haben jede Spur von kohlensaurem Kalk in Gips umgewandelt, sind infolge Absperrung der Gruppe III, in der sich der Wasserstand heben konnte, allmählich in Gruppe II übergetreten und wandern langsam im Zuge der Brunnengruppe in der Richtung auf die Punpstation in Schwenting weiter, hier dieselben Erscheinungen hervorrufend wie im Gelände der Gruppe III. Kohlensaure Salze, bezw. freie Kohlensäure, die etwa von oben eindringen sollten, werden bei dem Überschuß saurer Sulfate sofort zersetzt bezw. gelangen nicht mehr in die Tiefen, in denen sie zur Bildung von Ferrobicarbonaten verwendet werden könnten. Das anfängliche Vorhandensein größerer Mengen des letztgenannten Salzes im Grundwasser bei Beginn der Katastrophe beruht auf einer chemischen Umsetzung zwischen Ferrosulfat und Calciumbicarbonat und nicht etwa auf Neubildungen unter Reduktionsbedingungen, die, wie vorher angedeutet, in der kurzen Zeit innerhalb höchstens 24 Stunden hätten vor sich gehen müssen. Ferrosulfatlösung, aus welcher der Luftsauerstoff völlig verdrängt ist, reagiert bei gewisser Konzentration mit Calcium-

bicarbonatlösung, die ebenfalls völlig sauerstoffrei ist, unter dauerndem Luftabschluß anscheinend gar nicht; wenigstens bleibt ein Gemisch beider im Dunkeln einige Stunden klar, erst dann beginnt eine leichte Opaleszenz, schließlich gelbliche Trübung und Absetzen eines gelinden gelben Niederschlages. Beide Lösungen in Gegenwart von Luft zusammengebracht und geschüttelt, reagieren momentan unter Abscheidung einer gelben Trübung, die sich bald zu einem starken flockigen Niederschlag verdichtet. Ferrosulfatlösung allein mit Luft geschüttelt blieb einen halben Tag unverändert, erst dann trat eine leichte Opaleszenz ohne Niederschlagbildung ein. Hiernach muß auf eine Umwandlung des Ferrosulfates in Ferrobicarbonat geschlossen werden, das im Momente der Berührung mit dem Luftsauerstoff unter Abspaltung von Kohlensäure als Eisenoxyd sich auszuscheiden bestrebt. Folglich beruht das plötzliche Auftreten großer Mengen von Eisenbicarbonaten bei Eintritt der Katastrophe auf einer nachträglichen chemischen Umsetzung zwischen Ferrosulfat und Calciumbicarbonat. Das Ferrosulfat kam aus den letzten Brunnen der Gruppe III, fand im Sammelrohr auf seinem Wege zur Betriebsanlage carbonatreiches Wasser vor, desgleichen nach Vermischen mit dem Wasser aus Gruppe I nnd II und konnte im Rohrnetz unter Luftabschluß in obigem Sinne in Reaktion treten. Das Wasser blieb denn auch klar und veränderte sich erst bei inniger Berührung mit der Luft. Wo kein Eisensulfat gebildet oder hingelangt ist, ist auch der Eisengehalt des Wassers nicht wesentlich gestiegen, wie das Verhalten der Wässer der Brunnen der Gruppe I unzweifelhaft dartut, die noch heute Carbonathärte besitzen und deren Eisengehalt annähernd so geblieben ist wie er früher war.

Das Ferrobicarbonat kann selbstverständlich auch außerhalb der Rohrleitungen im Erdboden selbst entstanden sein. Sobald das Überflutungswasser in die mit Eisensulfaten angereicherten Schlickschichten eindrang, gab es seinen Sauerstoff an die löslichen Ferrosalze ab, diese zu Ferrisalzen oxydierend. Die freie Schwefelsäure konnte sich mit den noch vorhandenen Bicarbonaten des Kalkes und der Magnesia neutralisieren, desgleichen konnte sich das Ferrosulfat in Ferrobicarbonat umwandeln. Dieses letztere bewegte sich mit dem Wasser im Boden fort und gelangte mit diesem in die Heberrohre der Brunnen. Die Umwandlung vollzieht sich ziemlich rasch und somit genügte die zur Verfügung stehende Zeit von einigen Stunden vollständig, um erhebliche Mengen von Eisensulfat in Bicarbonat überzuführen. Diese Reaktion konnte im Erdboden natürlich nur dort eintreten, wo Carbonate im Überschuß vorhanden waren, also fernab von den Stellen, an denen der Herd der Entstehung der Sulfate und freien Schwefelsäure zu suchen ist. Daß sich unter oder in der Nähe der Lagerstätten des Schlicks infolge der durch Witterungsverhältnisse oder sonstige Umstände veranlaßten Senkungen und Hebungen des unberührten Grundwassers oben ausgelaugte konzentrierte Salzlösungen ansammeln konnten, die als präformierte Vorräte in verschiedenen Tiefen meist auf der Sohle des Grundwasserträgers, anzutreffen sind, ist ganz zweifellos, wie die Beispiele vom Friedhof Kosel auf das klarste beweisen. Damit stimmen auch die bei Untersuchung der vielen Wässer aus den Bohrlöchern gesammelten Erfahrungen überein, daß das dem undurchlässigen Geschiebemerge zunächst aufgelagerte Wasser das konzentriertere ist. Daß bei tiefer Absenkung des Grundwasserspiegels durch einen Anstau des Grundwassers, z. B. bei vermehrtem seitlichen unterirdischen Zufluß von den Flüssen her, unter Umständen an besonders günstigen Stellen solch konzentriertes Wasser ebenfalls in die Heberrohre der Brunnen gelangen kann, wird nur dann möglich sein, wenn dieser Anstau plötzlich eintritt und

nachhaltend wirkt. Bei der großen Entfernung der Brunnen von den Flüssen ist jedoch, zumal bei der Langsamkeit der horizontalen Wasserbewegung in den Sanden, diese Möglichkeit hier völlig ausgeschlossen, wie auch die Erfahrung vor Eintritt der eigentlichen Kalamität gelehrt hat. Das langsame Steigen des Flusses hat sich im nächsten Bereich der Brunnengruppen nicht geltend gemacht; die Veränderungen des Grundwassers traten erst bestimmte Zeit nach Überflutung des Geländes ein. Eine Durchmischung mit dem Erfolg einer Aufrührung der zu unterst lagernden Salzlösung bei der Berührung des von oben eindringenden Wassers mit dem Grundwasser halte ich, abgesehen von der durch das Niedersinken des kälteren Wassers bedingten Vermischung, die nur geringfügig sein kann, für gänzlich ausgeschlossen bei Geschwindigkeiten, die in der Minute etwa 20 mm betragen. Wenn endlich noch geltend gemacht ist, daß nach dem Zurückweichen des Überflutungswassers der hohe Eisengehalt des Wassers sich allmählich erschöpfen müßte, so beweisen die Tatsachen, daß ein langsames Fallen wirklich stattfindet. Es wäre aber ein Irrtum zu glauben, daß die Vorräte in absehbarer Zeit erschöpfbar seien, denn jede geringe Absenkung hat die sofortige Entstehung neuer löslicher Eisen- und anderer Salze zur Folge und wie schwer diese durch Auslaugung entfernt werden können, beweisen die vorher beschriebenen Versuche.

Bei dem letztbeschriebenen Versuche nahm die 47 cm hohe Schlickschicht (500 g) in dem Rohre ein Volumen von 715 ccm ein, desgleichen die ebenso hohe Sandschicht. Nimmt man das Porenvolum des Schlicks willkürlich einmal zu 50, das andere Mal zu 25 % an, entsprechend 358 und 179 ccm, so wird man finden, daß nachdem 12-mal 400 ccm Wasser durch den Schlick gedrungen waren, derselbe sich bei obiger Annahme also 11- bezw. 22-mal mit Wasser vollständig sättigen konnte, das zuletzt ablaufende Wasser, auf 1 Liter berechnet, noch 228 mg Eisen, 783 mg Schwefelsäure und 1468 mg Trockenrückstand enthielt. Vergleicht man eine Sättigung mit einer Überflutung, so wird ersichtlich, daß viele solcher notwendig sind, folglich viele Jahre vergehen werden, ehe an eine Entfernung der Salze durch natürliche Auslagung bezw. Entnahme des Wassers zu denken ist. Dabei sind nachträgliche Neubildungen nicht einmal berücksichtigt. Inwieweit eine schnelle und erhebliche Zurück verwandlung der durch Oxydationsprozesse entstandenen löslichen Salze in unlösliche Form unter Reduktionsbedingungen vor sich gehen wird, müssen praktische Versuche entscheiden. Daß hierbei eine Verminderung des Gipsgehaltes stattfindet, erscheint zweifellos, da dieser zu Schwefelcalcium reduziert wird. Da nach fast einjährigem Stillstand der Gruppe III, wie neuere Untersuchungen gelehrt haben, eine wesentliche Verringerung des Eisen- und Mangangehaltes sowie der Schwefelsäure im Wasser nicht eingetreten ist, dürften die etwa in dieser Richtung gehegten Hoffnungen nicht allzu hoch eingeschätzt werden.

Versuch III.

Um den Einfluß kennen zu lernen, den kalkhaltiger Sand auf die Abscheidung der Eisen- und Mangansalze, wie sie durch Auslaugung des getrockneten Schlicks gewonnen wurden, auszuüben vermag, wurde der vorher beschriebene Versuch wiederholt, jedoch dem Sande 20 Gramm gefällter kohlensaurer Kalk beigemengt. Das aufgegossene Wasser durchdrang die Schlickschicht in 30 Minuten und sobald die dunkelgefärbte Salzlösung in den gekalkten Sand eindrang, wurde dieser dunkel gelbbraun gefärbt und Abscheidung von Eisenoxyd beobachtet. An dem Fortschritt der Färbung konnte man das Vordringen der Salze beobachten. Das unten abtropfende

Wasser war im Gegensatz zu dem beim Versuch I anfangs kaum gefärbt; erst als der Sand bis zu seinen tiefsten Schichten eisenschüssiges Aussehen angenommen hatte, lief das Wasser dunkelbraun gefärbt ab. Im übrigen hatte dieses letztere gleiche Eigenschaften, wie das bei Versuch I gewonnene. Der Vorgang erklärt sich einfach so, daß zuerst das Ferrisulfat, welches die Braunfärbung des Wassers bedingt, durch den kohlensauren Kalk zersetzt und als Oxyd zur Abscheidung gebracht wird. Erst nachdem der Kalk vollständig aufgebraucht und in Gips umgewandelt war, kam das nunmehr auch ferrisulfathaltige gefärbte Wasser unten zum Vorschein. Das Verhalten der verschiedenen Eisensulfate im Boden entspricht im übrigen vollständig demjenigen, welches in besonderen Versuchen im Laboratorium von uns früher festgestellt worden ist.

Die übrigen 7 Erdbodenproben, von denen eingangs die Rede war, wurden derart verarbeitet, daß je 200 g der gepulverten lufttrockenen Substanz mit 1 Liter destilliertem Wasser übergossen und 24—48 Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurden. Die klaren Filtrate wurden dann analysiert, wobei folgende Ergebnisse festgestellt wurden:

No.	Bezeichnung und Entnahmestellen der Bodenproben	Zusammensetzung der Bodenproben	Tiefe der Lagerung der Probe im Boden m	Gramme in 1 Liter Wasser nach der Auslaugung des Bodens					Reaktion des Wassers
				Trockenrückstand (100°)	Schwefelsäure (SO_3)	Eisen als Oxydul (Fe)	Gesamteisen (Fe)	Mangansulfat	
1	Innerhalb des Schutzdeiches auf nicht überflutetem Gelände entnommen	Heller, eisenschüssiger, stark lehmiger Sand	0,4—0,8	0,1180	0	0	0	0	schwach sauer
2	Profil A, Schachtloch I, 125 m nördlich des Rohrbrunnens No. 312	ganz sandige Lette	0,3—0,6	0,1010	0	0	0,0009	0	neutral
3	Profil B, Schachtloch II, 25 m nördlich des Rohrbrunnens No. 306	hellgraue sandige Lette	0,25—0,75	0,1020	0	0	0,0024	0	„
4	Profil B, Schachtloch III, 75 m nördlich des Rohrbrunnens No. 306	ganz sandige Lette, mit Humusstoffen durchsetzt, wenig eisenschüssig	1,0—1,3	4,0420	1,9696	0,2880	0,6720	deutliche Spuren	sauer
5	Profil C, Schachtloch IV, 10 m südlich des Rohrbrunnens No. 300	ganz schwach sandige Lette	0,3—0,7	0,1160	Spuren	0	0,0003	0	neutral
6	Profil E, Schachtloch V, 5 m südlich des Rohrbrunnens No. 290	dunkelgrauer bis schwarzer Schlick, reichlich mit Humusstoffen durchsetzt, nicht eisenschüssig	0,95—1,25	1,2080	0,5439	Spuren	Spuren	0,0229	sauer
7	Profil E, Schachtloch VI, 25 m nördlich des Rohrbrunnens No. 290		0,90—1,25	2,0820	0,9867	0,0060	0,0066	0,0502	„
8	Profil E, Schachtloch VII, 175 m nördlich des Rohrbrunnens No. 290	dunkelgraue, eisenschüssige Lette torfähnlichen Charakters, mit zahlreichen organischen Pflanzenresten durchsetzt	0,60—0,95	17,980	9,1900	0,8230	2,7072	0,0730	sehr stark sauer

Aus der vorstehenden Zusammenstellung geht mit unzweifelhafter Deutlichkeit hervor, daß nur derjenige Boden Veränderungen ausgesetzt war, der Humusstoffe enthielt, mochte er innerhalb oder außerhalb des Inundationsgebietes entnommen sein. Das reichliche Auftreten von löslichen Sulfaten und freier

Schwefelsäure ausschließlich in diesen Bodenarten spricht ganz eindeutig für Neubildungen im Sinne meiner früheren Darlegungen. Wo der Schlick von Natur aus wenig Eisen- und Manganverbindungen enthält, halten sich diese Neubildungen in mäßigen Grenzen. Die löslich gemachten Eisensulfate können nach Überführung des Mangans in lösliche Form durch die weitere Oxydation unter Umständen völlig oder nahezu völlig wieder abgeschieden werden, bezw. es kann diese Abscheidung durch den Auslaugungsprozeß und die dadurch bewirkte Berührung mit anderen Salzen herbeigeführt werden, so daß Eisen nicht notwendig neben Mangan in löslicher Form im Wasser aufzutreten braucht, wie die Beobachtungen an den Proben 6 und 7 dartun.

Die Bedingungen zur Ansammlung von unter Umständen bedeutenden Vorräten an gelösten Salzen des Eisens, Mangans und Calciums etc. sind überall gegeben, wo organische Stoffe zusammen mit Eisen und Kalk abwechselnd unter Reduktions- und Oxydationsbedingungen lagern. Wie groß die Konzentration solcher präformiert lagernder Vorräte sein kann, beweisen die klargelegten Verhältnisse auf dem Friedhof Cosel. Dieselben glaubte Dr. Woy[1]) in seinen kritischen Bemerkungen über die in der Denkschrift des Magistrates niedergelegten Anschauungen „erwiesenermaßen" auf eine 500 m entfernt liegende Superphosphat- und Schwefelsäurefabrik zurückführen zu sollen, obwohl die einfache Ortsbesichtigung und die Beobachtungen an der Vegetation daselbst genügen mußten, ihn zur Vorsicht zu veranlassen, wirkliche Kenntnisse der Boden- und Wasserverhältnisse der dortigen Gegend aber ihn vor falschen Kombinationen bewahrt hätten, mit denen er weder sich noch der betreffenden Fabrik einen Dienst erwiesen haben dürfte. Dasselbe gilt in gleichem Maße von der merkwürdigen Behauptung, die Verseuchung des Brunnengeländes sei vermutlich auf den Einfluß der mehrere Kilometer entfernt liegenden chemischen Fabrik Woischwitz zurückzuführen. Wenn im ersteren Falle wirklich eine so hochgradige Verseuchung des Bodens auf Hunderte von Metern im Umkreise der betreffenden Fabrik stattgefunden hätte, dann würde der stärkste Grad der Boden- und Wasserverunreinigung an der Quelle der Verunreinigung, also im Fabrikgrundstücke selbst, zu suchen und zu finden sein müssen. Durch persönliche Erkundigungen bei der Fabrikleitung und Ortsbesichtigung habe ich festgestellt, daß verunreinigende Wässer im Fabrikbetriebe überhaupt nicht entstehen. Was zum Abfluß bezw. zur Versickerung gelangt, sind die Regenwässer der Dachtraufen, die keine nennenswerte Verseuchung des Bodens hervorrufen können. Das aus dem 11—12 m tiefen Fabrikbrunnen, der sich auf dem Hofe befindet, von uns entnommene Wasser zeigte bei der Untersuchung neben sehr mäßigem Eisengehalt und einer Härte von 13,1° einen nur geringen Verunreinigungsgrad. Dasselbe wird denn auch seit langer Zeit ohne jede Reinigung zum Zwecke der Kesselspeisung benutzt. Das Wasser besitzt gegenüber den aus der nächsten Umgebung in 300—400 m Entfernung entnommenen mit einer Ausnahme (No. 3 der Tabelle B auf S. 60 und 61) den geringsten Gehalt an gelösten festen Stoffen, Schwefelsäure und Härte; auch enthalten sämtliche Wässer Bicarbonate in Lösung und nehmen beim Stehen an der Luft keine sauren Eigenschaften an. Eine lokale Beeinflussung der Grundwasserbeschaffenheit der nächsten und näheren Umgebung durch Fabrikabläufe ist, wie es einem Zweifel nicht unterliegen konnte, in keiner Weise festgestellt, vielmehr das Gegenteil durch die Ergebnisse der Untersuchungen bewiesen. Diese eine Probe genügt, um darzutun, daß man solche Auslassungen von

[1]) Vortrag im hiesigen Bezirksverein deutscher Chemiker.

Tabelle

No.	Herkunft des Wassers	Farbe und Aussehen des Wassers
1	Aus dem Grundstück der Schwefelsäurefabrik Cosel; Brunnen 11 bis 12 m tief	Fast klar, geringer gelber Bodenanflug
2	Aus einem Brunnen auf dem jüdischen Friedhof Cosel 400 m westlich der Fabrik; Brunnen 8 m tief	leicht getrübt und schwach gelblich
3	Desgl. aus einem anderen Brunnen daselbst; Tiefe 10 m	klar und farblos
4	Aus einem Brunnen eines Privatgrundstückes nordöstlich der Schwefelsäurefabrik; Tiefe 9 m, etwa 400 m Entfernung	stark getrübt durch ausgeschiedenes Eisen
5	Aus dem Brunnen eines Privatgrundstücks östlich der Schwefelsäurefabrik; Tiefe 5 $^1/_2$ m, etwa 400 m Entfernung	schwach trüb, gelblich, mit geringem gelben Bodensatz
6	Desgl. 11 m tief	wie vorher
7	Aus einem 6 m tiefen Brunnen nordöstlich des Coseler Friedhofs, in 700 m Entfernung von der Schwefelsäurefabrik und hinter dem Kirchhof gelegen	ganz schwach gelblich gefärbt

[1]) Der Mangangehalt lag nach der qualitativen Prüfung unter 1 mg im Liter

außenstehenden Sachverständigen, wenn nicht gleichzeitig der Beweis dafür angetreten wird, irgendwelchen Wert nicht beimessen darf.

Wenn durch die Erkennung der Ursachen, über die nunmehr jeder Zweifel behoben ist, der erste Schritt zur Sanierung unserer Grundwasserverhältnisse getan ist, insofern als wir jetzt wissen, welche Geländestrecken bei der eventuellen Vergrösserung des Fassungsgebietes auszuschließen sind und wie tief eine Absenkung des Grundwasserspiegels ohne Gefahr erfolgen kann, so bleibt doch vom praktischen Standpunkte noch die wichtigste Frage zu lösen: Erhöhung der Ergiebigkeit und Befreiung des Wassers von den schädigenden Stoffen. Die letztere Frage ist akut, da die Mangan- und Eisensalze durch natürliche Entnahme des Wassers in nächster Zukunft nicht erschöpfbar sein werden, denn wie die mitgeteilten Versuche gelehrt haben, gelingt eine vollständige Auslaugung der Bodenschichten nur mit Wassermengen, die das Vielfache des Volumens des ersteren betragen. Eine Auslaugung kann auch nur dann zu dem gewünschten Erfolge führen, wenn gleichzeitig Sorge dafür getragen wird, daß nicht wieder Verhältnisse geschaffen werden, die zu Neubildungen führen, denn dann vollzieht sich der Kreislauf erneut und statt der erhofften Verbesserung verschlimmert man nur das Übel. Auf den ersten Blick könnte es zweckmäßig erscheinen, als Radikalmittel die Beseitigung der gefährlichen humösen Bodenschichten zu empfehlen. Dies setzt voraus, daß es gelingt, die Lagerstätten des Schlicks und der reduzierenden toten organischen Materie im Boden genau ausfindig zu machen, was als nahezu unmöglich bezeichnet werden muß, da gewissermaßen eine Siebung des ganzen Bodens stattfinden müßte. Dieser Weg ist nicht gangbar und man setzt sich mit einer solchen Maßregel obendrein der Gefahr aus, durch Entfernung wirksamer Filterschichten den Bakterien die Möglichkeit des Eindringens in die Tiefe zu gewähren. Eine Reparatur des Bodens durch Umwandlung der gelösten Salze des Eisens und Mangans in unlösliche Verbindungen, z. B. durch Zuführung von kohlensaurem Kalk, kann wohl von besonderem Nutzen für die

B.

Milligramme in 1 Liter Wasser						Mangansalze	Kohlensauere Salze	Reaktion nach längerem Stehen an der Luft
Gesamt-Rückstand	Glührückstand	Glühverlust	Schwefelsäure (SO_3)	Eisen (als Fe)	Härte (Deutsche Grade)			
449,0	322,0	127,0	125,5	3,5	13,1	Starke Spuren [1])	Geringe Mengen	ganz schwach sauer
1005,0	874,0	131,0	273,6	2,2	31,2	Spuren	erhebliche Mengen	alkalisch
238,0	193,0	45,0	122,1	Spuren	15,0	fehlen	geringe Mengen	„
765,0	679,0	86,0	176,4	13,8	21,7	Starke Spuren	desgl.	„
672,0	581,0	91,0	190,5	10,3	17,7	desgl.	„	„
813,0	785,2	27,8	248,6	8,4	18,6	„	„	„
1077,0	911,0	166,0	166,3	Spuren	18,9	minimale Spuren	„	„

(als Sulfat berechnet).

fernere Zukunft sein; in absehbarer Zeit ist eine Einwirkung mit dem Erfolge einer gänzlichen Umwandlung in dem gedachten Sinne nicht zu erwarten; immerhin verspreche ich mir von einer starken Mergelung der gefährlichen Mulden, in deren Schlickanhäufungen sich die Hauptzersetzungen abspielen, einen Erfolg schon aus dem Grunde, weil die Möglichkeit einer Bindung der freien Schwefelsäure gegeben ist. Daß die im Grundwasser unter Luftabschluß sich zweifellos abspielenden Reduktionsprozesse die Umwandlung der Sulfate in Sulfide und Schwefelwasserstoff in kurzer Zeit bewirken, daran kann ich nicht glauben.

Nach wie vor müssen wir zurzeit unser Hauptaugenmerk auf die quantitative Abscheidung des Mangans und Eisens aus dem Wasser richten. Bei dem Eisen erwächst uns insofern eine Schwierigkeit, als wir, da dasselbe zu einem erheblichen Teil als Sulfat in beiderlei Oxydationsstufen vorhanden ist, mit den bestehenden Enteisenungsanlagen eine vollständige Entfernung nicht immer erreichen können, und bei dem Mangan liegt die Schwierigkeit nicht so sehr in der quantitativen Entfernung desselben, als vielmehr in den durch die Fällungsmethoden bedingten Nebenreaktionen, die zu einer geschmacklichen Verschlechterung führen können. Andere Verfahren, wie z. B. die Anwendung der Elektrolyse oder des Ozons, dürften der Kosten wegen sich von selbst verbieten.

An Methoden, die im Laboratorium oder im kleinen vollen Erfolg sichern, fehlt es uns nicht, ebensowenig an Anregungen und Vorschlägen von anderer Seite. Die Erprobung und Nachprüfung aller dieser Verfahren, soweit sie nicht als auf unrichtigen Anschauungen und Voraussetzungen beruhend, sich von selbst erledigen, ist unsere spezielle Aufgabe. Wir begnügen uns nicht mit Versuchen im kleinen, sondern prüfen die aussichtsreichen Verfahren in Versuchsanlagen großer und größter Dimensionen. Nachdem durch geregelten Zusatz von konzentriertem Kalkwasser mehrere Wochen hindurch im kontinuierlichen Betriebe täglich 100—200 cbm Wasser gereinigt sind, wird der Versuch nochmals im Sedimentierbecken mit 1000 cbm täglich wieder-

holt werden. Es gelingt durch Vermischen von einem Teil des mit Kalkwasser gereinigten Grundwassers mit zwei und weniger Teilen filtrierten Oderwassers jede Geschmacksbeeinträchtigung aufzuheben. Der Wichtigkeit entsprechend können nur die Erfahrungen an langfristigen Versuchsreihen benutzt werden und diese werden ohne Überhastung durchgeführt. Auf die Einzelheiten, insbesondere auf die Prüfungsergebnisse der praktisch bewährten Verfahren, will ich an dieser Stelle nicht näher eingehen, da das gesamte Material hierüber später zusammenfassend bearbeitet werden wird. Ich möchte nur kurz erwähnen, daß die Reinigung mit Kalkwasser mit anschließender Filtration über natürliches zeolithisches Gestein bislang vollen Erfolg gehabt hat. Die Rentabilität wird schließlich entscheidend sein.

Selbstverständlich müssen die Bestrebungen dahin gehen, die Entmanganungsanlage nicht als eine dauernde, sondern vorübergehende Einrichtung in den Betrieb einzuschalten. In letzter Linie hat man Bedacht darauf zu nehmen, solche Maßregeln zu ergreifen, welche nicht nur die Ergiebigkeit der Wassergewinnungsanlage zu steigern vermögen, sondern auch verhindern, daß wiederum eine zu erhebliche Absenkung des Grundwasserspiegels eintritt. Alle Sachverständigenkreise sind sich darüber einig, daß beides nur möglich ist durch künstliche Zuführung von Wasser auf oder in das Fassungsgelände, um den Wasserstand einerseits von der Entnahme, und andererseits von dem Wasserstande der Flüsse, von den Niederschlagsmengen und von Überschwemmungen unabhängig zu machen. Wird dem Gelände beständig so viel Wasser zugeführt, als ihm entnommen wird, mit anderen Worten: wird der Grundwasserstand dauernd wieder so hoch gehalten, wie er vor Inbetriebnahme des Wasserwerkes war, und kommen somit die humosen Schlickschichten wieder unter Reduktionsbedingungen, dann ist die Gewähr vorhanden, daß die Gewinnung eines einwandfreien Wassers in Zukunft wieder möglich sein wird. Über den Weg, der zur Erreichung dieses Zustandes einzuschlagen ist, gehen die Meinungen auseinander; im Prinzip herrscht Übereinstimmung.

Die Erfahrungen bei der Brunnengruppe I, die, trotzdem gleichfalls Schlickstoffe in ihrer Nähe lagern und sie von Überflutungen in gleicher Weise wie die anderen beiden Gruppen heimgesucht ist, dennoch jetzt ein im Eisengehalt kaum verändertes Wasser liefert, beweisen aufs klarste, daß nicht schon das bloße Vorhandensein von Schlick, sondern erst dessen Trockenlegung durch bedeutende Absenkung des Grundwasserspiegels die Gefahr einer Verseuchung mit sich bringt. Aus der geologischen Bodenbeschaffenheit allein lassen sich demnach Schlussfolgerungen nicht ableiten; erst die Kenntnis der hydrologischen Verhältnisse, vor allen Dingen die Ergiebigkeit des Wasserstromes, berechtigen dazu.

Ich glaube durch die vorstehenden Ausführungen die noch bestehenden Bedenken, besonders hinsichtlich der Entstehung und Umwandlung der Eisenoxydulsalze sowie der freien Schwefelsäure auch im Hinblick auf die Erzeugung eines sterilen Wassers so weit geklärt zu haben, daß wir jetzt uns eine noch klarere Vorstellung von den Vorgängen bilden können, wie sie sich nach Einsetzen der Überflutung Schritt für Schritt im Boden abgespielt haben. Zweifel nach diesen letzten aufklärenden Untersuchungen sind nun nicht mehr möglich und anderweitige Erklärungen ins Reich der Fabel zu verweisen.

Ich bin zu Ende mit meinen Ausführungen und möchte mir nur noch einige Schlußbetrachtungen allgemeiner Art gestatten.

Wenn irgend etwas geeignet ist, den Wert der praktischen Chemie in Ange-

legenheiten von Trinkwasserversorgungen in das rechte Licht zu stellen, so sind es die Erfahrungen, die bei der Breslauer Wasserkalamität gesammelt worden sind.

Vor drei Jahren hat Herr Geheimrat König vor dieser Versammlung in seiner Abhandlung über den gegenwärtigen Stand der Beurteilung von Trinkwasser nach der chemischen Analyse uns seine Ansichten klargelegt unter gleichzeitiger Zurückweisung der Ihnen bekannten Begehrlichkeiten, die besonders von einem Teile der Hygieniker geltend gemacht wurden und welche durch systematische und unverständliche Anfechtungen den Wert der chemischen Trinkwasseranalyse allmählich außer Kurs zu setzen drohten. Die Breslauer Grundwasserkalamität hat den Leitsätzen, die König seiner Abhandlung anfügte, durchaus Recht gegeben; sie dürfte vielleicht dazu beitragen, diesem vielen so unverständlichen Streite ein Ende zu bereiten, wie es von dem Chemiker nicht besser herbeigewünscht werden kann. Sie lehrt uns auf das schlagendste, daß es grundsätzlich falsch wäre, die Kontrolle einer Grundwasserversorgung, die, wie die Breslauer, im Überschwemmungsgebiet liegt, nur in bezug auf hygienische Rücksichten auszuüben, d. h. nur nach Bakterien zu fahnden, und die chemische Kontrolle als entbehrlich in den Hintergrund zu drängen, wie es vielfach angeregt und befürwortet ist. Dabei läuft man Gefahr, ein Wasser hygienisch als einwandfrei zu erklären, obwohl es in chemischer Hinsicht sowohl als Trink- als auch Gebrauchswasser völlig unbrauchbar sein kann. Die Bedeutung der Manganverbindungen im Erdboden und ihr eventueller Einfluß auf die Beschaffenheit des Grundwassers, desgleichen der Eisensulfide ergibt sich nach dem Vorhergesagten von selbst. Nur die Gesamtanalyse des Wassers läßt Verbindungen darin erkennen, deren Ursprung man in jedem Falle nachzugehen hat. In richtiger Würdigung der bösen Erfahrungen haben die städtischen Behörden in Breslau die chemische Wasserkontrolle wieder zu alten Ehren gebracht; man hat ihr die Stelle eingeräumt, die ihr unzweifelhaft gebührt als hervorragendstes und einziges Erkennungsmittel von Veränderungen, die durch sichtbare und unsichtbare Beeinflussungen chemischer Natur hervorgerufen werden. Durch sofortige Errichtung einer Filialstation unseres Untersuchungamtes auf dem Wasserwerk, der auch die seit Jahren abgezweigte bakteriologische Kontrolle wieder übertragen ist, ist dafür gesorgt, daß in Zukunft jeder, selbst der unscheinbarsten Beobachtung sofort nachgegangen werden kann.

Der Chemiker soll in größter Bewegungsfreiheit, so ist es der Wille der Behörde, die Überwachung der Grundwasserversorgung so durchführen, daß uns Verhängnisse wie im März v. J. nicht wieder überraschend und unvorbereitet treffen, bezw. so, daß sie womöglich fern gehalten werden können. Hierzu bietet ihm die fortgesetzte chemische Wasseranalyse das wichtigste Mittel. Ich kann nur wünschen, daß sich diese aus praktischem Bedürfnis geborene Erkenntnis überall Bahn brechen und daß man an den Aufgaben, welche die praktische Chemie hier zu lösen hatte und in bezug auf die Eisen- und Manganfrage noch zu lösen haben wird, die Wichtigkeit des Chemikers in Wasserversorgungsangelegenheiten von neuem erkennen und einschätzen möge.

Schluß der 1. Sitzung 4³/₄ Uhr.

Abends 7 Uhr versammelten sich die Teilnehmer zu einem gemeinsamen Mahle im Palmengarten.

---

2. Sitzung.

Samstag, den 11. Mai 1907.

Der Vorsitzende eröffnet um 8 1/4 Uhr die geschlossene Sitzung und setzt zunächst kurz die Vorgänge auseinander, die zum Ausscheiden des Herrn Geheimrat König aus dem Ausschusse geführt haben.

Nachdem die Herren Professor Dr. W. Fresenius und Professor Dr. Mayrhofer gebeten hatten, von ihrer Wiederwahl in den Ausschuß abzusehen, fand die Wahl des neuen Ausschusses statt. Es wurden gewählt die Herren:

Geh. Medizinalrat Professor Dr. Beckurts-Braunschweig,
Dr. A. Beythien-Dresden,
Professor Dr. A. Bömer-Münster i. W.,
Geh. Oberregierungsrat Professor Dr. K. von Buchka-Berlin,
Professor Dr. K. Farnsteiner-Hamburg,
Professor Dr. A. Halenke-Speyer,
Dr. J. Heckmann-Elberfeld,
Professor Dr. A. Juckenack-Berlin,
Geh. Regierungsrat Professor Dr. J. König-Münster,
Dr. C. Mai-München,
Professor Dr. L. Medicus-Würzburg,
Dr. A. Reinsch-Altona,
Professor Dr. H. Roettger-Würzburg,
Professor Dr. R. Sendtner-München,
Professor Dr. E. Spaeth-Erlangen.

Die Gewählten erklären sich zur Annahme der Wahl bereit.

Der Vorsitzende verliest hierauf das Protokoll der Sitzung des Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes vom 1. März 1907 zu Berlin (vergl. diese Zeitschrift 1907, **13**, 437).

Dr. Juckenack erklärt, daß diese Beschlüsse bei einem Teil der Mitglieder Beunruhigung hervorgerufen haben. Es müsse zum Ausdrucke gebracht werden, daß sämtliche geprüften Nahrungsmittelchemiker, die auf Grund des § 16 der Prüfungsvorschriften ihre Approbation richtig erworben haben, als voll anzusehen seien.

Dr. W. Fresenius glaubt nicht, daß ein derartiger Zweifel in dem Protokoll stehe. Er fragt, ob die Freie Vereinigung noch weiter dem gemeinsamen Ausschusse angehören solle; er hielte es für sehr bedauerlich, wenn diese Kommission auflöse.

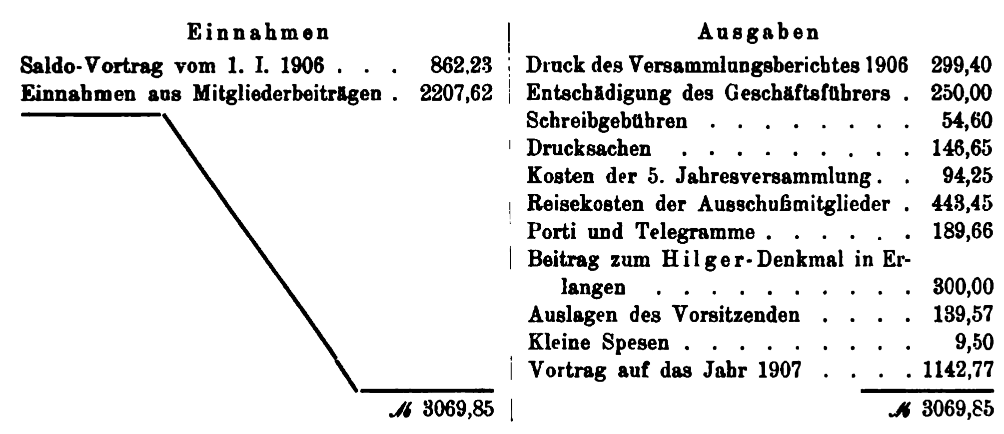
Dr. Mayrhofer führt aus, daß ein gewisser Unterschied zwischen den vorjährigen und den diesjährigen Beschlüssen der gemeinsamen Kommission bestehe.

Dr. Juckenack stellt fest, daß darüber Einigkeit bestehe, daß in Zukunft nur im Besitze des Reifezeugnisses Befindliche zur Prüfung zuzulassen seien; die Versammlung solle aber erklären, daß die nicht im Besitze des Reifezeugnisses befindlichen geprüften Nahrungsmittelchemiker nicht als Chemikanten oder dergl. bezeichnet werden dürfen.

Dr. W. Fresenius erklärt, daß der letzte Teil der Beschlüsse des gemeinsamen Ausschusses den Behörden nicht mitgeteilt worden und nur als Vorschlag zu betrachten sei.

Dr. Beckurts bezweifelt, ob der Verein Deutscher Chemiker und der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands bei Punkt 5 überhaupt zuständig seien. (Zustimmung.)

Dr. Mai erstattet hierauf den Kassenbericht über das Jahr 1906, woraus hervorgeht, daß die Kasse Ende 1906 einen Ausgleich in Einnahmen und Ausgaben von Mk. 3069,85 zeigte.



Einnahmen		Ausgaben	
Saldo-Vortrag vom 1. I. 1906 . . .	862,23	Druck des Versammlungsberichtes 1906	299,40
Einnahmen aus Mitgliederbeiträgen .	2207,62	Entschädigung des Geschäftsführers .	250,00
		Schreibgebühren	54,60
		Drucksachen	146,65
		Kosten der 5. Jahresversammlung . .	94,25
		Reisekosten der Ausschußmitglieder .	443,45
		Porti und Telegramme	189,66
		Beitrag zum Hilger-Denkmal in Erlangen	300,00
		Auslagen des Vorsitzenden	139,57
		Kleine Spesen	9,50
		Vortrag auf das Jahr 1907	1142,77
	ℳ 3069,85		ℳ 3069,85

Der Vorsitzende teilt mit, daß die Kassenbücher von den Herren Röttger und Spaeth geprüft und richtig befunden worden seien; er bittet, dem Schatzmeister Entlastung zu erteilen, wogegen kein Widerspruch erhoben wird.

Er gibt ferner bekannt, daß die Freie Vereinigung zurzeit 2 Ehrenmitglieder und 381 Mitglieder besitzt. Im vergangenen Jahre sind neu eingetreten 34, ausgetreten 9 und verstorben 5 Mitglieder, und zwar die Herren Dr. Crecelius-München-Gladbach, Oberstabsarzt Dr. Deichstetter-München, Dr. Pasternack-Berlin, Dr. Samelson-Coblenz und Korpsstabsapotheker Dr. Wintgen-Berlin. Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von den Sitzen.

Die Wahl des Ortes der nächstjährigen Versammlung, die wieder in einer mitteldeutschen Stadt abgehalten werden soll, bittet der Vorsitzende dem Ausschuß überlassen zu wollen.

Es folgten:

Vorschläge des Ausschusses zur Abänderung des Abschnittes „Milch und Molkereinebenerzeugnisse“ der „Vereinbarungen“ (Heft I, S. 54—71).

Berichterstatter: Prof. Dr. **H. Weigmann**-Kiel.

Kuhmilch.

Unter Milch im allgemeinen versteht man die von der Milchdrüse der Säugetiere abgesonderte, für die Ernährung ihrer Säuglinge bestimmte Flüssigkeit. Im Nachstehenden ist unter „Milch“ im besonderen Kuhmilch verstanden. Zum Begriff Handelsmilch gehört die Voraussetzung einer vollständigen Entnahme der im Euter gesunder Kühe zur Zeit vorhandenen Milch durch regelrechtes Melken. Eine in den Verkehr gebrachte Kuhmilch soll also die ganze aus dem Euter zur Zeit durch Melken erhältliche Milch enthalten, soll das ganze „Gemelke“ umfassen.

Die in den ersten Tagen nach dem Kalben von der Milchdrüse abgesonderte Flüssigkeit zeigt im Vergleich zur gewöhnlichen Milch einige Besonderheiten und wird mit der Bezeichnung Biestmilch, Kolostrum oder Kolostralmilch unterschieden; sie darf nicht in den Verkehr gebracht werden.

Die Milch stellt eine Emulsion von Fett in einer weißen dünnschleimigen Flüssigkeit, dem Milchplasma, dar; sie enthält ferner Lymphkörperchen und mehr oder weniger veränderte Zellreste aus der Milchdrüse. Sie entsteht wahrscheinlich durch die Abtrennung eines Teiles der Drüsenbläschenzellen und durch deren Zerfall. Die Bestandteile der Milch sind außer Wasser: Fett, Eiweißstoffe, Milchzucker und Salze, sowie einige andere in geringer Menge vorhandene Stoffe, wie Citronensäure, Lecithin, Cholesterin, Harnstoff, wahrscheinlich auch Kreatin, Kreatinin, Xanthin und Hypoxanthin, ferner auch Rhodannatrium. Außerdem kommen in der Milch noch einige Gase vor, wie Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff. Je nach der Art der Gewinnung und Behandlung enthält die Milch mehr oder weniger Bakterien, welche neben den im Sekret bereits vorhandenen Enzymen die Ursache der in ihr auftretenden bekannten Veränderungen sind.

Die Zusammensetzung der Milch einzelner Kühe unterliegt unter gewöhnlichen Verhältnissen mit Bezug auf die für die Beurteilung der Handelsmilch in Betracht kommenden Bestandteile etwa folgenden Schwankungen:

Wasser	86,0 bis 89,5 %
Fett	2,5 bis 4,5 „
Trockensubstanz	10,3 bis 14,5 „
Fettfreie Trockensubstanz	7,8 bis 10,5 „

Das spezifische Gewicht der Milch einzelner Kühe schwankt bei 15° C in der Regel von 1,0270 bis 1,0340 und beträgt im Mittel etwa 1,0315.

Die Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch sind verursacht durch die Rasse des Tieres, durch Veranlagung des Einzeltieres für die Milchabsonderung, durch das Laktationsstadium und in ihm auftretende geschlechtliche Umstände, durch die Melkzeit, durch die Fütterung, die Art des Melkens etc.

Von den verschiedenen Rinderschlägen zeichnen sich die Höhenschläge im allgemeinen durch eine gehaltreichere, besonders fettreichere Milch aus, die sogenannten Niederungsrassen dagegen geben eine weniger gehaltreiche und weniger fettreiche Milch.

Die Milch der in Deutschland gehaltenen Viehschläge hat durchschnittlich etwa folgende Zusammensetzung:

Wasser	87,75 %
Fett	3,40 „
Stickstoffhaltige Bestandteile	3,50 „
Milchzucker	4,60 „
Mineralbestandteile	0,75 „

Die Veranlagung des Einzeltieres zur Milchabsonderung gibt sich in der Hauptsache durch die Milchmenge kund, die Milch mancher Kühe zeichnet sich aber durch besonders hohen, wie auch besonders geringen Gehalt namentlich an Fett aus, wobei Werte vorkommen können, die noch erheblich unterhalb der oben angegebenen unteren Werte liegen.

Das Laktationsstadium hat insofern Einfluß auf den Gehalt der Milch, als die Milch frischmilchender Kühe in der Regel etwas weniger gehaltreich ist und der Fettgehalt im letzten Drittel der Laktation zumeist ansteigt und teilweise recht hoch werden kann. In den letzten Wochen des Laktationsstadiums aber unterliegt bei manchen Kühen der Fettgehalt der Milch großen täglichen Schwankungen.

Ein starkes Sinken im Fettgehalt der Milch tritt oft bei einer der Tagesmelkzeiten infolge der Menstruation („Brunst", „Rindern" der Kühe) ein. Gewöhnlich ist es die Morgenmilch, welche den niedrigen Fettgehalt aufweist; der Gehalt an Trockenmasse ändert sich dabei in gleichem Sinne. Meist schnellt der Fettgehalt am gleichen Tage noch, also bei der nächsten Melkung schon, um fast den gleichen Betrag

wieder in die Höhe, sodaß man am Tagesgemelke kaum einen Unterschied gegenüber anderen Tagesgemelken bemerkt.

Der Einfluß der Melkzeit macht sich in der Weise bemerkbar, daß der Fettgehalt der Milch mit der größeren Zwischenmelkzeit der niedrigere ist und umgekehrt. Bei dreimaligem Melken ist daher die Mittagsmilch und die Abendmilch fettreicher als die Morgenmilch. Bei zweimaligem Melken ist gewöhnlich die Zeit zwischen Abend- und Morgenmilch länger, daher der Fettgehalt der Morgenmilch geringer.

Die Fütterung übt gewöhnlich einen größeren Einfluß auf die Milchmenge als auf den Fettgehalt der Milch aus. Immerhin erhöht reichliches Futter den Fettgehalt etwas, wenn auch nur wenig (nur 1 bis 2 Zehntelprozente durchschnittlich; Verschiedenheiten, die durch die Veranlagung des Einzeltieres bedingt und die sich allen Einflüssen gegenüber geltend machen, kommen hier ganz besonders zum Ausdruck). Anhaltende Darreichung von ungenügendem und wasserreichem bezw. die Milcherzeugung anreizendem Futter verursachen die Absonderung einer dünnen fettarmen Milch. Einen wesentlichen Einfluß auf den Fettgehalt der Milch hat aber eine rasche Änderung in der Fütterung, und der Fettgehalt der Milch nicht nur einzelner Tiere, sondern eines ganzen Viehstapels kann bei Darreichung eines anderen Futters ohne Übergang eine wesentliche Einbuße erleiden, ganz besonders, wenn das neue Futter für die Tiere weniger schmackhaft ist. Andererseits hat der Übergang zur Weide und selbst zum Grünfutter eine Erhöhung des Fettgehaltes um einige Zehntelprozent nnd während der Dauer mehrerer Tage (10—14) zur Folge. Dieser Vorteil kann sich aber auch in seine Kehrseite verwandeln, wenn auf der Weide rauhe und naßkalte Witterung eintritt. In solchem Falle kann der Fettgehalt der Milch sehr stark zurückgehen.

Von nachteiligem Einfluß auf die Zusammensetzung der Milch können auch noch andere äußere Umstände sein, wie ungewohnte Arbeitsleistung, unrichtiges Melken, Beunruhigung der Tiere u. dergl.

Veränderungen an der Milch infolge von Eutererkrankung und Einwirkung von Bakterien.

Griesige und sandige Milch zeichnet sich vor normaler Milch nur durch das Auftreten von weichen bezw. harten Konkrementen aus.

Träge, d. h. schwer entrahmende Milch entsteht vielfach durch Aufnahme besonderer Pflanzen oder Futtermittel oder sie ist durch fortgeschrittenes Laktationsstadium bedingt.

Das rasche Nachlassen und Aufhören der Milchabsonderung ist mit Verdauungsstörungen verbunden.

Blutige Milch rührt entweder von inneren Verletzungen oder Hyperämie des Euters (Blutmelken) oder von Bluthamen, das sich bei Waldweidegang leicht einstellt, her.

Fischige Milch tritt selten und meist nur bei einzelnen Kühen auf. Die Ursache ist noch nicht bekannt, es scheint aber, als ob das Futter schuld daran sein könne. So will man beobachtet haben, daß Fischmehl sowie Gras von Marschwiesen, auf welchen bei Überschwemmungen Crustaceen zurückbleiben, fischige Milch, dann allerdings bei mehreren Tieren zugleich, verursacht habe.

Mehr oder weniger äußerlich wahrnehmbare und chemische Veränderungen entstehen bei Euterentzündungen, deren Ursache verschiedene Kokken und Colibakterien sind. Der Grad der Zersetzung hängt vom Grad der Entzündung ab; am stärksten ist sie beim seltener auftretenden gelben Galt, bei welchem die Milch vielfach von eiterig gelber Farbe und von Gerinnsel durchsetzt ist. Die chemische

Veränderung besteht meist in einer Zunahme der Trockensubstanz und des Chlornatriums und einer Abnahme der phosphorsauren Salze, daher solche Milch meist salzigen Geschmack hat. Von geringerem Grade ist die Veränderung bei der rässen oder räßsalzigen Milch, welche nach neueren Beobachtungen schon in der Zitze ohne gleichzeitige wahrnehmbare Erkrankung des Euters bei unvollständigem Ausmelken entsteht.

Vorzeitig gerinnende Milch scheint durch ein besonders starkes Auftreten entweder von Milchsäurebakterien oder — in den weitaus meisten Fällen wohl — von solchen Bakterien hervorgerufen zu werden, welche ein labartiges Enzym in größerer Menge auszuscheiden vermögen.

Die nicht gerinnende Milch und der nicht säuernde, nicht verbutternde Rahm dagegen verdanken ihre Entstehung solchen Bakterien, welche ein kräftig peptonisierendes tryptisches Enzym erzeugen und durch Auflösen des Kaseins seine Fällung durch Milchsäurebakterien verhindern. Milch und Rahm, die in dieser Weise verändert sind, lassen sich nur sehr schlecht verbuttern und schäumen dabei sehr stark.

Käsige Milch hat ungefähr dieselbe Ursache, es tritt hier nur infolge des Überwiegens von säuernden Bakterien, vor der Auflösung des Kaseins eine Abscheidung desselben auf.

Der seifige Geschmack, der gelegentlich des Auftretens von viel peptonisierenden Bakterien in der Milch beobachtet wird, wird scheinbar von besonderen Bakterien verursacht.

Bittere Milch entsteht zunächst durch manche Futtermittel und Pflanzen. Die Knollen und Blätter der meisten Cruciferen, ferner Lupinen, Wicken, Sedum- und Laucharten, die Hundskamille, der Rainfarn, dumpfig gewordenes Stroh werden als die Ursache von bitterer Milch angesehen. Zumeist rührt der bittere Geschmack von Milch von besonderen Bakterien her. Am häufigsten dürften es wohl die schon im Euter auftretenden sogenannten Lab und Säure bildenden Mikrokokken sein (Micrococcus Conn und M. casei amari von Freudenreich), seltener andere peptonisierende Bakterien (Bac. liquefaciens lactis amari von Freudenreich, Vertreter der Kartoffel- und Heubazillen, der Colibakterien), auch Hefen sind als Erreger der bitteren Milch nachgewiesen.

Gärende und schäumende Milch werden durch gasbildende Bakterien bezw. Hefen verursacht.

Als Erreger der schleimigen Milch ist bereits eine ziemliche Anzahl von Bakterien bekannt.

Faulige Milch dürfte dem Zusammenwirken von Coli- und Aerogenes-Bakterien (Stallgeruch und Stallgeschmack der Milch, soweit er nicht unmittelbar von Kot herrührt) und peptonisierenden und Buttersäurebakterien zuzuschreiben sein.

Milch mit Rübengeruch und Rübengeschmack, die bei Fütterung von Steckrüben, Rübenblättern, Spörgel u. dergl., manchmal auch durch die Tätigkeit von Bakterien entsteht, hat meist ebenfalls einen etwas fauligen Geruch und Geschmack.

Sogenannte stickige Milch ist Milch, welche infolge der Aufbewahrung in geschlossenen Kannen einen scharfen unangenehmen Geruch angenommen hat.

Blaue, rote, gelbe Milch verdanken ihre Färbung gewissen Bakterienarten.

Alle Milch solcher Art, wie Milch mit außergewöhnlichem, unangenehmem Geruch oder Geschmack, mit außergewöhnlichem Aussehen, sowie die Milch von kranken Tieren ist vom Verkauf ausgeschlossen.

Bei der **Entnahme von Milchproben** ist folgendes zu beachten:

A. Lieferungsprobe.

Es ist zunächst streng darauf zu achten, daß der abgesonderte Rahm, insbesondere ein am Rande der Flüssigkeit angesetzter Rahmring in der übrigen Milch gute Verteilung findet. Die im Gefäße enthaltene Milch kann dann am besten durch mehrmaliges Umgießen gemischt werden. Teilweise gefrorene Milch muß behufs Auftauung und Probennahme nach dem Untersuchungsamt oder nach dem betreffenden Milchgeschäft gebracht werden. Bei der Lieferung in mehreren Kannen ist Probe aus jeder Kanne zu nehmen, wobei zu beachten ist, daß es sich bei der Milch aus einzelnen Kannen auch um die Milch einiger Kühe oder nur einer Kuh handeln kann.

Es ist möglichst festzustellen, von welchem Gemelk und von wieviel Kühen die Milch herrührt.

B. Stallprobe.

Die Stallprobe ist nur möglich, wenn sicher festgestellt werden kann, aus welchem Stalle die fragliche Milch stammt, und sie hat nur dann einen Zweck, wenn genau bekannt ist, von welcher Melkzeit und von wieviel Kühen die Milch herrührt. Sie besteht darin, daß man zu derselben Melkzeit, zu der die verdächtige Milch gemolken sein soll, am besten von derselben Person, welche gewöhnlich melkt, das Melken besorgen läßt und eine Durchschnittsprobe von der ganzen ermolkenen Milchmenge nimmt.

Bei der Stallprobe, die durch den Sachverständigen selbst oder eine hinreichend instruierte Person erfolgen muß, ist auf folgende Punkte besonders und zwar stets Rücksicht zu nehmen:

1. Die Stallprobe ist bei derjenigen Melkzeit bezw. denjenigen Melkzeiten vorzunehmen, welcher bezw. welchen die fragliche Probe entstammte.

2. Die Stallprobe ist am besten schon 24 Stunden, auf keinen Fall später als drei Tage nach der Melkzeit der fraglichen Milch vorzunehmen.

3. Die Probe muß sich auf alle Kühe, aber auch nur auf diejenigen erstrecken, welchen die fragliche Milch entstammte.

4. Es ist dafür zu sorgen, daß die zum Melken benutzten Gefäße leer sind, sowie darauf zu achten, daß sämtliche Kühe vollständig ausgemolken werden.

5. Von der gut durchmischten, abgekühlten Milch sämtlicher in Frage kommenden Kühe ist eine Durchschnittsprobe von $^1/_2$ bis 1 Liter in einer reinen, trockenen, fast vollständig gefüllten Flasche versiegelt möglichst schnell der Untersuchungsstelle einzusenden, wobei es sich im Sommer empfiehlt, mit Eis zu kühlen.

6. Es ist möglichst genau zu erforschen und anzugeben:
   a) die Anzahl der vorhandenen milchenden Kühe, von denen die Milch stammt;
   b) Ernährungs- und Gesundheitszustand, sowie Zeit der Laktation der Kühe;
   c) ob und welche Veränderungen in der Haltung der Kühe zwischen der Zeit, welcher die fragliche Probe entstammt, bezw. kurz vorher, und der Zeit der Stallprobe stattgefunden haben;
   d) ob in dieser Zeit ein Witterungsumschlag stattgefunden hat;

Es empfiehlt sich, für die Stallprobe gedruckte, mit diesen Hinweisen versehene Vorschriften vorrätig zu halten, auf denen die unter 1—6 angegebenen Punkte angeführt sind, auf denen die unter 6 bezeichneten Angaben zu machen und die gleichzeitig mit der entnommenen Milchprobe der Untersuchungsstelle einzusenden sind.

Untersuchungsmethoden.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichts. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts darf bei frisch gewonnener Milch nur nach vorausgegangener

starker Kühlung oder erst mehrere Stunden nach dem Melken ausgeführt werden, da es sich im Verlauf dieser Zeit um etwa 1 Grad erhöht.

Für eine eventuelle Bestimmung des spez. Gewichts im Milchserum scheidet man das Kasein durch Zusatz von Essigsäure von 20% Gehalt zu der auf 40° C erwärmten Milch aus. Bei der Ausführung der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Serums hat man sich zu vergewissern, ob die Milch einer höheren, das Milcheiweiß fällenden Erhitzung unterworfen gewesen ist oder nicht. Wenn die Milch bereits geronnen ist, kann das durch Filtrieren gewonnene Serum benützt werden, doch ist zu beachten, daß in diesem Falle das spezifische Gewicht meist etwas niedriger ausfällt als im Serum, das durch Essigsäurezusatz gewonnen worden ist.

2. Bestimmung des Fettes. Diese führt man entweder nach einer allgemein als zuverlässig anerkannten Schnellmethode (Gerber) oder nach Röse-Gottlieb aus. Geronnene Milch wird mit dem zehnten Teil des Gewichtes der Milch an Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 versetzt und bis zur völligen Wiederaufquellung des ausgeschiedenen Kaseins durchmischt. Das Ergebnis wird mit 1,1 vervielfältigt.

3. Bestimmung der Trockenmasse. Zu diesem Behufe werden 2 bis 3 g Milch in einer mit Deckel versehenen flachen Schale auf der chemischen Wage abgewogen, im Wasser- oder Soxhlet-Trockenschrank bis zu ausreichend gleichbleibendem Gewicht eingetrocknet und wieder gewogen. Will man eine größere Menge Milch zur Bestimmung der Trockenmasse verwenden, so ist es notwendig, sich eines Aufsaugungsmittels (am besten Seesand) zu bedienen.

Die Trockenmasse kann auch aus dem spezifischen Gewicht und dem Fettgehalt nach der Fleischmann'schen Formel:

$$t = 1{,}2\,f + 2{,}665\,\frac{100\,s - 100}{s}$$

berechnet werden. Die Berechnung kann man sich vereinfachen bezw. ersparen durch Benutzung der Fleischmann'schen Hilfstabellen, der Tabellen von Fr. J. Herz oder von J. Nisius oder des Ackermann'schen automatischen Rechners oder anderer Hilfsmittel. Außer der Formel von Fleischmann hat sich auch als brauchbar die vereinfachte Formel von Halenke und Möslinger

$$t = \frac{f + \frac{s}{5}}{0{,}8}$$

erwiesen.

Bei etwas älterer, schon angesäuerter Milch fällt die gewichtsanalytisch bestimmte Trockenmasse um 0,1—0,2% und selbst mehr niedriger aus als bei frischer Milch. Es empfiehlt sich deshalb, die Bestimmung sofort auszuführen.

Die fettfreie Trockensubstanz (r) erhält man aus der Trockensubstanz nach Abzug des Fettgehaltes.

Das spezifische Gewicht der Trockensubstanz berechnet sich nach der Formel:

$$m = \frac{t\,s}{t\,s - 100\,s + 100}$$

4. Bestimmung der Mineralstoffe. Etwa 10 g Milch werden in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, darauf nach S. — der allgemeinen Untersuchungsmethoden verascht. Die Asche reiner Milch besitzt eine bleibende schwach alkalische Reaktion.

5. Bestimmung der Gesamteiweißstoffe (siehe „Vereinbarungen" S. 61 unter 6).

6. Bestimmung des Milchzuckers (siehe „Vereinbarungen" S. 61 unter 7 Abs. 1). Nach neueren Erfahrungen liefert auch die polarimetrische Methode brauchbare Ergebnisse.

7. Bestimmung des Säuregrades (siehe „Vereinbarungen“ S. 61 unter 8). Nach Thörner werden 10 ccm der Milch mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titriert. Die Anzahl der ccm von $^1/_{10}$ N.-Natronlauge, auf 100 ccm Milch berechnet, gibt den Säuregrad an. Die Säuregrade von Soxhlet-Henkel und Thörner lassen sich nicht genau aufeinander umrechnen.

8. Der Nachweis von Salpetersäure erfolgt mit Formalin- oder Diphenylamin-Schwefelsäure.

9. Schmutzgehalt der Milch. Die bisherigen Methoden der quantitativen Bestimmung des Schmutzgehaltes ergeben kein richtiges Bild von der wirklichen Verschmutzung der Milch. Um sich über den Grad derselben ein ungefähres Urteil zu bilden, genügt es, eine Menge von $^1/_2$ Liter $^1/_2$ Stunde lang stehen zu lassen und festzustellen, ob sich ein Bodensatz gebildet habe oder auch dieselbe Menge Milch durch eine Wattescheibe zu filtrieren.

10. Die Prüfung auf Erhitzung. Diese Prüfung kann in der Weise ausgeführt werden, daß man die Milch ..... (siehe „Vereinbarungen“ S. 62 unter 1). Als neuere Methoden treten hinzu: die Guajakprobe, die Probe mit Paraphenylendiamin und Wasserstoffsuperoxyd, mit Jodkalium-Stärkekleister, mit Methylenblau.

11. Nachweis von Konservierungsmitteln.

a) Den Zusatz von kohlensaurem bezw. saurem kohlensauren Natron erkennt man unter Umständen an der verstärkten alkalischen Reaktion der Milch oder sicherer an dem vermehrten Kohlensäuregehalt der Milchasche.

b) Salicylsäure läßt sich nach der von M. Girard angegebenen Methode nachweisen (siehe „Vereinbarungen“ S. 67 unter 12 b).

c) Benzoesäure-Nachweis nach E. Meißl siehe „Vereinbarungen“ S. 63 unter 12 c.

d) Für den Nachweis der Borsäure versetzt man 15 ccm Milch mit 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,124, filtriert und prüft das Filtrat mit Curcumapapier. Noch schärfer ist das Verfahren von E. Meißl, wozu auch geringere Mengen Milch genügen.

e) Formaldehyd wird mit nitrathaltiger Schwefelsäure nachgewiesen.

12. Nachweis von künstlichen Farbstoffen. Für diesen Nachweis hat das Hygienische Institut in Hamburg folgende Methode ausgearbeitet:

100—200 ccm Milch oder Rahm werden mit Essigsäure schwach angesäuert (oder bis zur spontanen Gerinnung stehen gelassen), dann bis auf 80° C erwärmt. Das Koagulum, das außer den Eiweißstoffen auch das Fett und den Farbstoff enthält, wird mittels Koliertuch von dem Serum getrennt, noch zweimal zur Entfernung von Milchzucker mit Wasser digeriert, abgepreßt und dann noch feucht wiederholt mit Alkohol ausgekocht, bis dieser nicht mehr gefärbt wird. Die vereinigten Alkoholauszüge werden bis auf etwa 10—20 ccm eingedampft, der Rest, erforderlichenfalls nach Zusatz der gleichen Menge absoluten Alkohols, im Eisschrank gekühlt. Nach 12-stündigem Stehen gießt man die nur noch wenig gelöstes Fett enthaltende, bei Anwesenheit fremder Farbstoffe ziemlich stark gefärbte alkoholische Lösung in einen kleinen Cylinder ab und stellt in die Lösung einen Streifen von Filtrierpapier. Die Flüssigkeit steigt langsam bis nahe zum Rande des Gefäßes durch Kapillaritätswirkung auf und verdunstet dort; während bei reiner Milch, je nach der natürlichen Farbe, eine schwach gelbliche bis bräunliche bandförmige Verfärbung am oberen Teile des Papiers entsteht, zeigen sich bei dem Zusatze der meist gebrauchten „Käsefarben“ charakteristische breite Färbungen (Orleans z. B. rosa bis rötlich orange) unterhalb des auch bei reiner Milch auftretenden Bandes.

Die Papierstreifen befreit man vorteilhaft von dem anhaftenden Fett durch Waschen mit Petroläther, der die Farbstoffe auf der Faser nicht angreift.

Nach diesem Verfahren lassen sich viele der in milchwirtschaftlichen Betrieben gebrauchten Farbstoffe auffinden, manch andere aber auch nicht.

Beurteilung von Milch.

Nach der oben gegebenen Begriffserklärung soll die in den Verkehr gebrachte Handelsmilch das volle Gemelke in gehöriger Durchmischung bezw. einen Teil desselben darstellen; es darf ihr daher nichts weggenommen und nichts hinzugesetzt sein. Der Gehalt der für den Verkehr bestimmten Milch an Fett und Trockensubstanz soll die unteren Grenzen der für die betreffende Gegend beobachteten Werte nicht unterschreiten.

Die Beurteilung, ob eine Verfälschung der Milch vorliegt oder nicht, stützt sich zunächst auf das Ergebnis der chemischen Untersuchung. Dabei ist vor allem wichtig, zu wissen, ob die Milch das Gemelke einer einzelnen Kuh darstellt oder Mischmilch von mehreren Kühen ist und ob sie Tagesmilch oder die Milch von nur einer Melkzeit ist. Die Beurteilung wird dann namentlich mit Bezug auf den Fettgehalt eine verschiedene sein müssen.

Es ist deshalb auch nicht angängig, die Milch lediglich nach gewissen Grenzzahlen zu beurteilen. Diese sollen nur ein allgemeiner Anhaltspunkt sein, ob möglicherweise eine Verfälschung vorliegt oder nicht. In zweifelhaften Fällen wird meist die Stallprobe und die Nachforschung nach den die Milchgewinnung begleitenden Umständen Aufschluß geben, es muß jedoch mit Bezug auf erstere darauf hingewiesen werden, daß auch unter gewöhnlichen Verhältnissen Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch in mäßigem Grade vorkommen können.

Die üblichen Fälschungen sind Zusatz von Wasser, Entrahmung oder Zusatz von Magermilch, und Wässerung mit gleichzeitigem Rahmentzug oder Magermilchzusatz. Auch der Zusatz von Konservierungsmitteln, wie Borsäure, Salicylsäure, Benzoesäure, Soda, Formaldehyd, von Fluoriden und ähnlichen Stoffen, sowie der Zusatz von Farbstoffen ist im allgemeinen als Verfälschung zu betrachten.

Eine Wässerung der Milch bewirkt eine Herabminderung der sämtlichen Bestandteile der Milchtrockenmasse. Erkenntlich ist sie hauptsächlich an der Veränderung des spezifischen Gewichts, der Trockenmasse und der fettfreien Trockenmasse, wie auch des Aschengehaltes. Dabei ist das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Bestandteile zueinander das gleiche wie in der unverfälschten Milch. Die fettfreie Trockensubstanz hält sich im allgemeinen über der Menge von 8,0 %. In allen Fällen ist, soweit wie möglich, die Stallprobe zur Entscheidung heranzuziehen. Bei Vornahme und Untersuchung der Stallprobe läßt sich auch der Wasserzusatz zu 100 Teilen unverfälschter Milch nach der Formel

$$w = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_2}$$

berechnen. Es ist zu beachten, daß beim Gefrieren eine weitgehende Entmischung der Milch stattfindet.

Eine Entrahmung wie ein Magermilchzusatz macht sich durch Erhöhung des spezifischen Gewichtes und Verminderung des prozentigen Fettgehaltes wie des Fettgehaltes der Trockenmasse und durch Erhöhung des spezifischen Gewichtes der Trockenmasse bemerkbar. Bei der Beurteilung, ob eine Milch Rahmentzug oder Magermilchzusatz erfahren hat, kommt die Frage ganz besonders in Betracht, ob die Milch einem oder mehreren Ställen entstammt und Milch einer bezw. einiger weniger oder mehrerer Kühe ist. Entstammt die Milch mehreren Ställen und

ist die Entnahme von Stallproben nicht ausführbar, so können der Beurteilung die Mittelzahlen des Fettgehaltes der Milch zugrunde gelegt werden, wie sie die Erfahrung und zahlreiche Feststellungen für die betreffende Zeit (Laktation), Rinderrasse und Gegend an die Hand geben. Bei der Milch aus einem Stall und bei der Milch einiger Kühe ist Stallprobe unerläßlich. Bei der Milch einer Kuh können nur große Abweichungen in Frage kommen und eine Sicherheit, daß eine Fälschung vorliegt, ist nur dann gegeben, wenn sowohl von der verdächtigen Milch wie von der Stallmilch mehrere an ziemlich nahe aufeinander folgenden Tagen entnommene Proben untersucht werden.

Bei einer doppelten Verfälschung (also durch Wasser- und Magermilchzusatz bezw. Wasserzusatz und Entrahmung) kann das spezifische Gewicht der Milch normal sein, dagegen wird das des Serums vermindert, ferner ist der Gehalt der Milch an fettfreier Trockenmasse und besonders der prozentische Fettgehalt der Trockenmasse vermindert. Das spezifische Gewicht der Trockensubstanz ist erhöht. Formel für die Berechnung siehe „Vereinbarungen".

Da geringe Fälschungen dem Fälscher nicht den beabsichtigten Gewinn . . . . (siehe „Vereinbarungen" S. 67 Abs. 4) . . . . als in der bei der Stallprobe entnommenen Milch.

Unter frischer Milch ist nur solche zu verstehen, deren Säuregrad ungefähr 20 Grad Thörner oder 8 Grad Soxhlet-Henkel (auf 100 ccm Milch berechnet) nicht übersteigt. Milch, welche einer Behandlung durch Erhitzen unterworfen gewesen ist, sollte unter einer entsprechenden Bezeichnung in den Verkehr gebracht werden. Die Milch kranker Tiere und Biestmilch sowie fehlerhafte Milch sind vom Verkauf ausgeschlossen.

Unter Rahm (Sahne, Obers) ist der durch Entrahmung gewonnene fettreiche Teil der Milch mit einem Fettgehalt von mindestens 10% zu verstehen. Die Verdickung mit Zuckerkalk u. dergl. ist als Verfälschung zu erachten.

Für den Fettgehalt der Magermilch Grenzen zu setzen, ist nicht zulässig.

Buttermilch ist das Nebenerzeugnis der Butterfabrikation, welches vielfach als menschliches Nahrungs- oder als Genußmittel dient. Es ist aus technischen Gründen vielfach üblich, dem Butterungsgut bei der Buttergewinnung Wasser zuzusetzen. Im Interesse des Verbrauchers liegt es, einen etwaigen Wasserzusatz deutlich kenntlich zu machen. Die angewandte Wassermenge darf 25% der unverwässert gedachten Buttermilch nicht übersteigen; sie ist nach dem spezifischen Gewicht des Serums zu berechnen, als dessen untere Grenze bei frischer Buttermilch im allgemeinen 1,0260 angesehen werden kann. Im Butterfaße behandelte sauere Magermilch kann als Ersatzmittel der Buttermilch dienen, soll aber nur unter einem ihren Ursprung kennzeichnenden Namen verkauft werden.

Milch anderer Säugetiere.

Ziegenmilch, Schafmilch und Eselinnenmilch kommen in einzelnen Gegenden in beschränktem Umfange im Handel vor.

Ziegenmilch besitzt einen eigenartigen Geruch und Geschmack; sie pflegt reicher an Fett und Eiweißstoffen zu sein als die Kuhmilch. Beim Schaf macht sich Rasse wie Individualität auf die Zusammensetzung der Milch noch stärker geltend als es bei der Kuh und Ziege der Fall ist. Eselinnenmilch ist ärmer an Fett und Eiweißstoffen als Kuhmilch und steht in ihrem Nährstoffverhältnis der Frauenmilch am nächsten.

Zusammensetzung der Ziegenmilch nach J. König (nach 100 Analysen):

	Im Mittel:	Schwankungen:
Wasser	86,88 %	82,02—90,16 %
Fett	4,07 „	2,29— 7,55 „
Eiweißstoffe	3,76 „	3,32— 6,50 „
Milchzucker	4,64 „	2,80— 5,72 „
Mineralstoffe	0,85 „	0,35— 1,36 „
Spezifisches Gewicht	1,0305	1,0280—1,0360

Zusammensetzung der Schafmilch nach J. König (nach 71 Analysen):

	Im Mittel:	Schwankungen:
Wasser	83,57 %	72,51—87,72 %
Fett	6,18 „	2,16—12,78 „
Eiweißstoffe	5,15 „	4,42— 9,02 „
Milchzucker	4,17 „	3,26— 6,62 „
Mineralstoffe	0,93 „	0,52— 1,20 „
Spezifisches Gewicht	1,0355	1,0287—1,0443

Zusammensetzung der Eselinnenmilch nach J. König (nach 25 Analysen):

	Im Mittel:	Schwankungen:
Wasser	90,12 %	88,03—91,11 %
Fett	1,37 „	0,11— 2,82 „
Eiweißstoffe	1,85 „	1,01— 3,08 „
Milchzucker	6,19 „	4,85— 6,50 „
Mineralstoffe	0,47 „	0,31 — 0,78 „

Nach Wagner (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel 1906, Bd. XII, S. 659) liegt der mittlere Fettgehalt erheblich niedriger. Für die Mischmilch von 9—10 Eselinnen betrug während eines Jahres der Höchstgehalt 0,7 %, der niedrigste war unbestimmbar, der Durchschnittsfettgehalt war 0,125 %.

Alle Umstände, welche Schwankungen in der Zusammensetzung der Kuhmilch bedingen, sind für die Beurteilung von Ziegen-, Schaf- und Eselinnenmilch in gleicher Weise in Betracht zu ziehen.

Literatur.

1. J. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Auflage, Berlin 1903 u. 1904.
2. W. Fleischmann: Lehrbuch der Milchwirtschaft. 3. Auflage, Leipzig 1901.
3. W. Kirchner: Handbuch der Milchwirtschaft. 4. Auflage, Berlin 1898.
4. F. Stohmann: Die Milch- und Molkereiprodukte. Braunschweig 1898.
5. R. Eichloff: Die Technik der Milchprüfung. Leipzig 1898.
6. R. W. Raudnitz: Die Bestandteile der Milch, ihre Eigenschaften und Veränderungen, aus Asher und Spiro Ergebnisse der Physiologie, II. Jahrgang, Wiesbaden 1903.
7. K. Basch: Die Physiologie der Milchabsonderung, aus Asher und Spiro Ergebnisse der Physiologie, II. Jahrgang, Wiesbaden 1903.
8. A. Stutzer: Wie erhalten wir viel Milch von guter Beschaffenheit? 2. Auflage, Bonn 1901.
9. K. Hittcher: Milchviehzucht auf Leistung. Kurzgefaßter Bericht über die Untersuchung der Milch von 63 Kühen der Herde in Kleinhof-Tapiau. Berlin 1898.
10. A. Morgen, C. Beger und G. Fingerling: Untersuchungen über den Einfluß des Nahrungsfettes etc. auf die Milchproduktion. — Landw. Versuchsstationen 1904, **61**, 1—284 und 1905, **62**, 251—384.
11. Osk. Stillich: Die Arbeit der Kühe. Leipzig 1896.
12. H. Weigmann: Abnormale Erscheinungen an der Milch und ihren Produkten. — Fr. Lafar's Handbuch der technischen Mykologie. 2. Bd. Jena 1906.

13. E. v. Raumer und Spaeth: Die Vornahme der Lebensmittelkontrolle in Stadt- und Landgemeinden. München 1907.
14. Mats Weibull: Beitrag zur Analyse der Milch. — Chem.-Ztg. 1893, 17, 1670.
15. M. Kühn: Die Bestimmung des spez. Gewichtes in geronnener Milch. — Chem.-Ztg. 1896, 20, 708.
16. v. Wissell: Über die Untersuchung geronnener Milch. — Milchwirtsch. Zentralbl. 1905, 1, 401.
17. E. Gottlieb: Eine bequeme Methode zur Bestimmung von Fett in Milch. — Landw. Versuchsstationen 1892, 40, 1.
18. V. Storch: Prüfung von Milch und Rahm auf eine eventuelle Erhitzung über 80° C. — Monatshefte f. Chemie 1899, 20, 837.
19. A. Arnost: Die Guajak-Reaktion der Milch. — Diese Zeitschrift 1905, 10, 538.
20. E. Seligmann: Über die Reduktasen der Milch. Zeitschrift f. Hygiene 1906, 52, 161.
21. P. Th. Müller: Die Reduktionsprobe, ein Mittel zur Beurteilung des Frischezustandes der Milch. Arch. f. Hyg. 1906, 56, 108.
22. K. Farnsteiner, K. Lendrich und J. Buttenberg: 5. Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg in den Jahren 1903 und 1904.
23. E. v. Raumer: Erfahrungen auf dem Gebiete der Milchkontrolle. — Diese Zeitschrift 1906. 12, 513.
24. P. Buttenberg: Zur Untersuchung der pasteurisierten Milch. — Diese Zeitschrift 1906, 11, 377.
25. J. Winter und E. Parmentier: Die Kryoskopie der Milch. — Revue Générale du Lait 1904 5. 3, 193.
26. Chr. Barthel: Die Kryoskopie der Milch in ihrer Anwendung auf den Nachweis von Verfälschungen durch Wässerung. — Revue Générale du Lait 1905/6, 4, 505.
27. O. Allemann: Beitrag zur kryoskopischen Milchuntersuchung. — Landw. Jahrbuch der Schweiz 1906.

Diskussion:

Dr. Röhrig hält es für erfreulich, daß die Definition des Begriffes Milch nunmehr klar und sachlich ist. Die auf einem reichsgerichtlichen Urteil beruhende Fassung vieler städtischen Regulative, wonach Milch das Sekret der Milchdrüsen der Kuh ist, dem nichts hinzugesetzt und nichts weggenommen ist, dürfte damit überwunden sein. Der Fettgehalt der Milch einzelner Kühe könne erheblich niedriger liegen, als im Entwurfe vorgesehen sei; nach Kirchner bis 0,8 %.

Der Referent betont, daß solche extreme Ausnahmefälle keine Berücksichtigung finden sollen.

Dr. Röhrig weist darauf hin, daß der Unterschied im Fettgehalt von Morgen- und Abendmilch nicht so erheblich sei, wie gewöhnlich angenommen werde; in Leipzig betrage er z. B. seit Jahren nur etwa 0,1 %. Es sei wünschenswert auf die Geringfügigkeit dieses Unterschiedes besonders hinzuweisen, da der Laie sich ganz andere Vorstellungen davon mache.

Der Referent erklärt, daß dieser Unterschied ganz von der Dauer der Zwischenzeit zwischen den einzelnen Melkzeiten abhänge, aber auch bei gleichen Zwischenpausen zwischen Morgen- und Abendmilch sei die Morgenmilch in der Regel die fettärmere.

Dr. Heckmann schlägt vor, anstatt fettarme gehaltarme Milch zu setzen. Er fragt, ob bei Verfütterung wässeriger, schlechter Futtermittel, insbesondere bei Darreichung von Reizmitteln, die starke Flüssigkeitsaufnahme bedingen, eine fettarme Milch geliefert werde und ob in solchen Fällen die Milch den Charakter einer gewässerten Milch annehmen könne.

Der Referent bestätigt, daß die Darreichung von Wasser oder wasserreichem Futter den Fettgehalt zu verringern vermöge.

Dr. von Raumer weist darauf hin, daß beim Melken über die Laktation hinaus sehr fettreiche Milch erhalten wird.

Reg.-Rat Dr. Beck-Berlin macht darauf aufmerksam, daß die Ergebnisse der Fütterungsversuche, die im Auftrage des deutschen Landwirtschaftsrates angestellt worden seien, im Reichsamt des Innern zur Veröffentlichung vorbereitet würden und in den vom Reichsamte des Innern künftig herauszugebenden Landwirtschaftlichen Blättern zugänglich gemacht werden sollen. Das Ergebnis der Versuche bestehe im großen und ganzen darin, daß die Gesamtmenge der vom Organismus ausgeschiedenen, in der Milch enthaltenen gelösten und suspendierten Stoffe bei Verwendung der verschiedensten, auch sehr fettreichen Futtermittel die gleiche bleibe; es ändere sich nur die Menge der Milch.

Dr. Günther glaubt, daß ein Unterschied zwischen dünner und fettarmer Milch besteht.

Dr. Neuhoff führt aus, daß bei dünner Milch die Zahlen immer in bestimmtem Verhältnis zu einander stehen, so daß Wässerung doch zu erkennen sei.

Dr. Fritzmann weist darauf hin, daß bei der Entnahme von Stallproben stets festzustellen sei, wieviel Milch an dem betreffenden Tage gemolken wurde. Das Melken soll dabei in der gewohnheitsmäßigen Weise geschehen; Durchschnittsproben seien bei der Stall-

probe nicht zu entnehmen, sondern es müsse aus jeder einzelnen Kanne eine Probe entnommen werden.

Der Referent ist damit nicht einverstanden und hält es für gefährlich.

Dr. Peters-Worms hält die Probenentnahme aus den einzelnen Kannen für notwendig. Der Zusatz von Konservierungsmitteln zu den Proben sollte gestattet sein.

Dr. Bömer betont, daß, wenn nicht eine Vermischung der ganzen Gemelke aller Kühe vor dem Verkauf der Milch vorgeschrieben werde, ohne Stallprobe wegen Entrahmung überhaupt kaum eine Beanstandung erfolgen könne und daß daher die Stallprobe meist wohl nur zur Belastung und nicht zur Entlastung des Produzenten dienen werde. Probenentnahme aus den einzelnen Kannen habe keinen Zweck, da man doch niemals wisse, ob an dem Tage der Beanstandung die Milch derselben Kühe in die einzelnen Kannen zusammengegossen sei, wie am Tage der Stallprobe.

Dr. Fritzmann glaubt, daß die Stallprobe auch zur Entlastung dienen kann. Die Verschiedenheit der Milch in den einzelnen Kannen könne sehr groß sein; daher müßten aus jeder Kanne Proben entnommen werden.

Dr. Juckenack warnt bei der Konservierung der Proben vor der Verwendung von Konservierungsmitteln, die im Handel gebräuchlich sind; jedenfalls solle kein Formalin, sondern nur Kaliumbichromat benutzt werden.

Dr. Heckmann glaubt, daß es niemand verwehrt werden könne, die Milch einzelner Kühe zu verkaufen. Das Kammergericht in Berlin habe die Elberfelder Milchpolizeiverordnung für ungültig erklärt, wonach nur Sammelmilch in den Handel gebracht werden sollte.

Dr. Grünhut ist der Ansicht, daß die Probenentnahme aus den einzelnen Kannen nur zur Entlastung der Produzenten dienen könne.

Dr. Schwarz glaubt, daß der Sachverständige stets von Fall zu Fall entscheiden müsse.

Dr. Peters-Worms führt aus, daß von einer Sendung 19 Kannen gut und 1 gefälscht sein könne; daher seien aus allen Kannen Proben zu entnehmen.

Der Referent betont, daß die Probenentnahme jedem einzelnen überlassen bleibe.

Dr. Reinsch bittet bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Serums auch dessen Herstellung durch freiwillige Gerinnung aufzunehmen.

Dr. Farnsteiner hält es ebenfalls nicht für berechtigt, die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des durch freiwilliges Gerinnen erhaltenen Serums auszuschließen und der künstlichen Gerinnung des Serums durch Behandeln mit Essigsäure den Vorzug zu geben. Die Untersuchung des natürlichen Serums beruhe auf jahrzehntelanger Erfahrung, während über die Zweckmäßigkeit der Untersuchung des künstlich abgeschiedenen Serums noch verhältnismäßig wenig Erfahrungen vorlägen. Richtig sei, daß das spezifische Gewicht des natürlichen Serums immer niedriger ist als dasjenige künstlich zum Gerinnen gebrachter Milch. Fälle, in denen das spezifische Gewicht des natürlichen Serums bei richtiger Behandlung der Milch abnorme, nicht im Einklange mit den übrigen Untersuchungsergebnissen stehende Werte geliefert hätte, seien ihm seit 15 Jahren nicht vorgekommen. Es sei zweckmäßig, beide Verfahren nebeneinander bestehen zu lassen, jedoch stets anzugeben, welches Verfahren benutzt worden sei.

Dr. Stadlinger ist dafür, daß die analytischen Daten stets einheitlich angegeben werden.

Dr. Bömer hält es für besser, nur ein Verfahren zur Herstellung des Serums aufzunehmen.

Dr. Fritzmann führt aus, daß die freiwillige Gerinnung der Milch nicht verwendbar sei, da damit ganz falsche Ergebnisse erhalten würden. Die Gerinnung mit Essigsäure sei vorzuziehen, doch sei die Menge des Essigsäurezusatzes festzulegen. Er empfiehlt Zusatz von 0,4 ccm Eisessig auf 100 ccm Milch.

Dr. Reinsch bestreitet, daß bei durch freiwillige Gerinnung gewonnenem Serum falsche Zahlen erhalten werden, wenn nur immer gleichmäßig gearbeitet würde.

Dr. Lührig zieht die Herstellung des Serums bei Brutschranktemperatur vor und verweist auf seine diesbezüglichen Veröffentlichungen. Bleibe die geronnene Milch über Gebühr lange im Brutschrank, dann könnten infolge fortschreitender Zersetzung leicht zu niedrige Werte erhalten werden. Sofort nach der Gerinnung sei die Milch aus dem Brutschrank zu entfernen und kalt zu stellen.

Der Vorsitzende beantragt Abstimmung darüber, daß zur Serumgewinnung nur Essigsäure verwendet werden soll. (Angenommen.)

Dr. Fritzmann macht darauf aufmerksam, daß bei der Bestimmung der Trockensubstanz 2—3 g Milch zu wenig sei.

Dr. Lührig tritt für die Beibehaltung des vorgeschlagenen Verfahrens der Trockensubstanz-Bestimmung ein und weist auf deren Handlichkeit und große Genauigkeit hin. Durch den Zusatz von Alkohol und Essigsäure zur Herbeiführung der Gerinnung würden, wie bereits nachgewiesen sei, unrichtige Werte erhalten.

Dr. Grosse-Bohle hält die Festsetzung einer Zahl für den Schmutzgehalt für nötig. 50 ccm Milch zur Schmutzbestimmung seien zu wenig.

Dr. Röhrig warnt davor, den Milchschmutz quantitativ zu bestimmen; er könne nie einen entsprechenden Ausdruck für die Verschmutzung geben, weil nur das festgehalten werde, was bei der Operation nicht gelöst werde. Nicht der unlösliche Anteil des Milchschmutzes, sondern der lösliche sei der gefährliche.

Dr. Buttenberg schlägt vor, unter No. 10 der Untersuchungsmethoden auch die Methylenblau-Formalin-Reaktion nach Schardinger und die Gärprobe von A. A. Bonnema. (Diese Zeitschrift 1906, 11, 377—385) hinzuzufügen und da diese Methoden gleichzeitig geeignet seien, einen Aufschluß über das Alter der Milch zu geben, die Überschrift unter No. 10 zu ändern in: Die Prüfung auf Erhitzung und Alter der Milch. Da einmal von erhitzter Milch gesprochen werde, sei es außerdem erwünscht, Begriffserklärungen für pasteurisierte Milch zu bringen. Das letztere würde nicht notwendig sein, wenn bei den neuen Vorschlägen des Ausschusses der letzte Unterabschnitt „Milchkonserven" der alten „Vereinbarungen" mitbearbeitet werden würde.

Dr. Cantzler will bestimmt zum Ausdruck gebracht haben, daß das Vermischen von Kuhmilch mit Ziegenmilch und der Verkauf dieser Mischung als Milch unzulässig sei. Dieser Wunsch habe besonders deshalb Berechtigung, weil das Wort Milch im ersten Abschnitte als die von der Milchdrüse der Säugetiere (statt Kühe) abgesonderte, für die Ernährung ihrer Säuglinge bestimmte Flüssigkeit definiert sei. Er schlägt die Aufnahme folgenden Absatzes vor: „Ziegenmilch bildet einen besonderen Handelsartikel und kann nur als Ziegenmilch verkauft werden. Mischungen von Kuhmilch mit Ziegenmilch können nicht als Milch im allgemeinen gelten".

Dr. Röhrig fragt, wie Vermischung von Morgen- und Abendmilch zu beurteilen sei.

Dr. Fritzmann hält es für direkt notwendig, Mischmilch zu verkaufen.

Dr. Schumacher glaubt, daß Zusatz von Konservierungsmitteln zur Milch nicht nur „im allgemeinen", sondern unbedingt als Verfälschung zu betrachten und daß daher die Worte „im allgemeinen" zu streichen seien.

Dr. Beythien stimmt dem zu.

Der Vorsitzende bittet, über den Vorschlag Schumacher abzustimmen. (Angenommen.)

Der Referent fragt nach den Erfahrungen der Anwesenden bei der Anwendung der kryoskopischen Milchuntersuchungsverfahren.

Dr. Buttenberg erklärt, daß die Kryoskopie bisher nichts geleistet habe.

Kantonschemiker Schmid-Frauenfeld hält das kryoskopische Verfahren für wertvoll und empfiehlt, es mehr als bisher anzuwenden.

Dr. Buttenberg schlägt vor, den Säuregrad der Milch in ccm N.-Natronlauge für 100 cm Milch anzugeben.

Dr. Bömer ist auch der Ansicht, daß ein bestimmtes Verfahren zur Säurebestimmung festgelegt werden müsse. Eine Umrechnung der nach den verschiedenen Verfahren gefundenen Säuremengen auf einen einheitlichen Ausdruck, z. B. ccm N.-Natronlauge für 100 ccm Milch, sei nicht zulässig; es würden sich auf diese Weise bei Bestimmungen nach verschiedenen Methoden auch verschiedene Werte ergeben.

Dr. Grosse-Bohle beantragt, bei dem bisherigen Verfahren nach Soxhlet-Henkel mit $^1/_4$ N.-Natronlauge auf 50 ccm Milch zu bleiben.

Der Vorsitzende bittet über den Antrag Grosse-Bohle abzustimmen. (Angenommen.).

Dr. W. Fresenius schlägt vor, in dem Abschnitte „Beurteilung der Milch" in dem sechsten Absatze Zeile 8 hinter den Worten „so können" die Worte „unter Umständen" einzufügen.

Dr. Juckenack ist der Ansicht, daß Schlagrahm mindestens 25% Fett enthalten solle.

Der Referent glaubt, daß sich ein geringerer Fettgehalt von selbst verbiete, da der Rahm dann nicht mehr schlagfähig sei.

Dr. Bömer weist demgegenüber darauf hin, daß Schlagrahm auch im ungeschlagenen Zustande verkauft werde und daß es daher doch wünschenswert sei, daß eine untere Fettgrenze für Schlagrahm festgesetzt werde.

Dr. Lehnkering bemerkt demgegenüber, daß Schlagrahm mit einem Gehalt von erheblich weniger als 25% im Handel sei. Die Schlagfähigkeit werde durch Zusatz von Hühnereiweiß herbeigeführt.

Der Vorsitzende bittet diese Frage für die nächstjährige Beratung zurückzustellen.

Dr. Lührig betont, daß Buttermilch nicht nur ein Abfall, sondern eine Handelsware sei. Jeder Wasserzusatz dazu sei zu kennzeichnen. Er warnt vor Festsetzung der Zahl 1,0260 für das spezifische Gewicht. Das spezifische Gewicht sei kein geeignetes und zuverlässiges Kennzeichen zum Nachweise einer Wässerung der Buttermilch. Das Serum der Buttermilch sei im Gegensatz zu dem Serum normal geronnener Milch unter Umständen einer sehr schnellen Zersetzung unterworfen, die durch das schnelle Sinken des spezifischen Gewichtes zum Ausdruck komme. Völlig unbrauchbar sei das spezifische Gewicht des Serums als Kennzeichen, wenn Buttermilch vorliege, welche aus mit Reinkulturen behandeltem Rahm hergestellt und deren

Alter unbekannt sei. Mit besserem Erfolge sei der Aschengehalt der Buttermilch heranzuziehen. Die Frage, ob Verwässerung oder natürliche Zersetzung die Depression des Serums einer Buttermilch hervorgebracht habe, sei schwierig zu entscheiden, ebenso diejenige, wann eine Buttermilch als verdorben zu bezeichnen sei; er rate bei der Beurteilung größte Vorsicht an.

Dr. Grünhut glaubt, daß Buttermilch als Säuglingsnahrung überhaupt keinen Wasserzusatz erhalten dürfe; auch nicht unter Kennzeichnung.

Dr. Heckmann ist der Ansicht, daß es sich bei etwaiger Zulassung eines Wasserzusatzes zur Buttermilch vielleicht empfehle, darauf hinzuweisen, daß nur einwandfreies Trinkwasser dazu verwendet werden dürfe.

Dr. Juckenack ist gegen jede Wässerung der Buttermilch, auch unter Kennzeichnung.

Dr. Litterscheid stimmt dem zu und erklärt, daß in der von ihm für die Polizeiverwaltung in Hamm i. W. ausgearbeiteten Milchpolizeiverordnung, die seit 1. April 1906 in Kraft stehe, zum Ausdruck gebracht sei, daß unter Buttermilch nur die beim Buttern übrigbleibenden, unveränderten Milchreste zu verstehen sind. Jeder Zusatz von Wasser zur Buttermilch sei unzulässig und unter allen Umständen als Verfälschung zu bezeichnen.

Dr. Farnsteiner führt aus, daß in Hamburg bei der Beurteilung der Buttermilch hinsichtlich Wasserzusatzes mit dem spezifischen Gewichte des Serums keine ungünstigen Erfahrungen gemacht worden seien. Bei längerem Aufbewahren von Buttermilch sinkt zwar das spezifische Gewicht des Serums langsam, jedoch sei eine plötzliche sprungweise Änderung von einem Tage zum andern nie beobachtet worden. Direkte Versuche hätten ergeben, daß das spezifische Gewicht nicht im mindesten niedriger sei, als dasjenige der dazu gehörigen Vollmilch, der Magermilch und des Rahmes. Der Wert 1,0260 sei sehr niedrig angesetzt. Eine Beschlußfassung hierüber sei zweckmäßig auf nächstes Jahr zu vertagen.

Dr. Bömer regt an, daß es wünschenswert sei, ein Verfahren zu besitzen, durch welches man feststellen könne, ob eine Milch noch als Kolostrum anzusehen sei oder nicht. Vielleicht könne hier die Alkohol-Probe einige Dienste leisten.

Es folgt der Vortrag:

Die hygienische Überwachung des Verkehrs mit Milch.

Von

Dr. H. Grosse-Bohle in Cöln a. Rh.

Den Nahrungsmittelchemikern kann nicht der Vorwurf gemacht werden, daß sie die Kontrolle eines der wichtigsten Nahrungsmittel, der Milch, vernachlässigt hätten; im Gegenteil, die Zahl der von den Untersuchungsämtern vorgenommenen Milchprüfungen pflegt größer zu sein als die aller anderen Lebensmitteluntersuchungen zusammen. Es läßt sich jedoch nicht bestreiten, daß die Milchkontrolle bisher in erster Linie das Ziel verfolgt hat, Fälschungen anfzudecken und zu verhüten. Das ist ja ohne Zweifel eine sehr wichtige Aufgabe, deren Erfüllung nicht nur im polizeilichen, sondern auch im gesundheitlichen Interesse liegt und es wäre ein grober Fehler, wenn man sie zugunsten der rein hygienischen Überwachung hintansetzen wollte. Für die Ernährung besonders von Kindern, Kranken und Schwachen ist es ganz gewiß nicht gleichgültig, ob sie eine vollwertige, nährstoffreiche Milch genießen oder eine gewässerte und entrahmte Ware mit dem halben Gehalte an Nährstoffen. Andererseits müssen wir aber auch anerkennen, daß es heute an der Zeit ist, den dringenden, namentlich durch den Hinweis auf die hohe Säuglingssterblichkeit begründeten Forderungen der Ärzte nach einer strengen hygienischen Überwachung des Verkehrs mit Milch gerecht zu werden. Hygienische und polizeiliche Kontrolle müssen Hand in Hand gehen.

Wenn die Nahrungsmittel-Untersuchungsämter bisher meistens nur in extremen Fällen Beanstandungen verschmutzter und zersetzter Milch ausgesprochen haben, so erklärt sich das wohl hauptsächlich aus der Schwierigkeit zu entscheiden, wann eine

Milchprobe als übermäßig schmutzhaltig oder zu stark gesäuert und somit als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes bezeichnet werden kann. Die Angaben der Literatur und die in verschiedenen Städten gemachten Beobachtungen über den durchschnittlichen Schmutzgehalt der Marktmilch sind recht verschieden und widerspruchsvoll, wie ich gleich an Beispielen darlegen werde, und nicht besser steht es mit den Angaben über den Säuregrad der Milch.

Ich beabsichtige nicht, alle Maßnahmen zu besprechen, die zur Sicherung der Versorgung mit einwandfreier Milch erforderlich sind, denn diese sind z. T. Sache des Tierarztes (Überwachung des Gesundheitszustandes der Milchkühe, ihrer Fütterung und Einstallung) und des Medizinalbeamten (Verhütung der Übertragung von Krankheiten durch Milch, Sterilisierung der für die Säuglingsernährung bestimmten Milch), ebensowenig will ich auf die Technik der Reinigung und Kühlung der Milch eingehen, sondern ich beschränke mich auf die dem Nahrungsmittelchemiker obliegende Untersuchung der in den Verkehr gebrachten Milch.

Die hygienische Untersuchung muß sich erstrecken:

1. regelmäßig auf die Prüfung der Sauberkeit, 2. regelmäßig auf die Bestimmung des Zersetzungsgrades, 3. in gewissen Fällen auf den Nachweis ungekochter Milch, 4. recht häufig auf die Ermittelung von Konservierungsmitteln.

1. Die Sauberkeit der Milch.

In einem Gramm Kuhkot hat man 375 Millionen Bakterien gefunden. Die beim Melken in die Milch gelangten Kotbestandteile — und auch sonstiger Stallschmutz — führen ihr daher Bakterien in großer Menge zu und diese vermehren sich in dem guten Nährboden so stark, daß man in schmutziger Milch Millionen von Keimen in einem Kubikzentimeter findet. Diese Tatsache ist nicht nur aus dem Grunde bedenklich, weil unter den Bakterien pathogene Arten sein können, sondern auch deswegen, weil diese Kleinlebewesen die Milch schnell zersetzen.

Es ist die Forderung aufgestellt worden, daß die Milch überhaupt keine mit bloßem Auge erkennbaren Schmutzteile enthalten dürfe. Gewiß gehört — theoretisch betrachtet — Kuhkot ebensowenig in die Milch wie in irgend ein anderes Nahrungs- oder Genußmittel, man darf aber nicht vergessen, daß es ohne ganz besondere, das übliche Maß weit übersteigende Sorgfalt beim Melkgeschäfte nicht möglich ist, schmutzfreie Milch zu gewinnen. In einzelnen Musterwirtschaften läßt sich dieses Ziel vielleicht erreichen, in der Allgemeinheit halte ich aber die Forderung nach völlig schmutzfrei ermolkener Milch für undurchführbar. Es ist ein Notbehelf, aber gleichwohl ein wesentlicher Fortschritt, wenn die möglichst sauber gewonnene Milch unmittelbar nach dem Melken durch Wattescheiben (Fliegel'scher Apparat) filtriert wird, um die Schmutzteile zu beseitigen, bevor sie sich in der Milch, soweit sie löslich sind, gelöst haben. Übrigens setzt nach meinen Beobachtungen auch eine sorgfältig durch Watte filtrierte Milch in der Regel noch einzelne kleine Schmutzteile als Bodensatz ab; das liegt an den Wattescheiben, die ungleichmäßig dicht sind und nicht selten sehr dünne Stellen aufweisen.

Ein gewisser Schmutzgehalt muß also wenigstens einstweilen geduldet werden; ich glaube, daß jeder, der nicht nur am grünen Tische Hygiene betreibt, sondern sich selbst zur Melkzeit im Kuhstalle umgesehen hat, dem beistimmen wird. Es wäre meines Erachtens sehr wünschenswert, daß die Filtration der frischgemolkenen Milch durch Watte allgemein vorgeschrieben würde; solange das jedoch nicht der Fall ist, müssen wir, da wir zurzeit lediglich auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes zu urteilen

befugt sind, auch größere Mengen Schmutz zulassen, denn es geht nicht an, eine mit gemeinüblicher Sorgfalt gewonnene und demnach mäßig schmutzhaltige Milch als „verdorben“ zu beanstanden. Es erhebt sich also die Frage: Wie groß ist der durchschnittliche Schmutzgehalt der Marktmilch?

In der Literatur habe ich über den Schmutzgehalt der in Städten feilgebotenen Milch folgende Angaben für 1 Liter gefunden:

	Durchschnittlicher Schmutzgehalt	Höchster Schmutzgehalt		Durchschnittlicher Schmutzgehalt	Höchster Schmutzgehalt
Schwäbisch-Gmünd	27,6 mg	116,0 mg	Dresden (Winter)	6,2 mg	24,6[1] mg
Gießen	19,7 „	42,4 „	„ (Sommer)	2,6 „	6,5 „
Halle	14,9 „	72,5 „	Kopenhagen	1—13 „	13,0 „
Christiania	11,0 „	—	Leipzig	3,8 „	11,5 „
Hamburg	10,9 „	43,0 „	Würzburg	3,0 „	8,1 „
Berlin	10,3 „	50,0 „	Helsingfors	1,79 „	—
München	9,0 „	27,9 „			

In den „Vereinbarungen“ der deutschen Nahrungsmittelchemiker ist als durchschnittlicher Schmutzgehalt der Milch der Wert von 10 mg im Liter angegeben, eine Zahl, die m. E. viel zu hoch gegriffen ist.

In der vorstehenden Zusammenstellung überrascht die außerordentliche Verschiedenheit im Schmutzgehalte der Milch in verschiedenen Städten. Da man nicht annehmen kann, daß in einigen Gegenden äußerst unsauber, in anderen recht reinlich gemolken werde, muß eine andere Erklärung gesucht werden. Zunächst ist zu vermuten, daß nicht alle diese Durchschnittszahlen in Wirklichkeit den mittleren Schmutzgehalt der Marktmilch wiedergeben, daß vielmehr in einigen Orten nur solche Milchproben auf Schmutzgehalt untersucht worden sind, die schon äußerlich verschmutzt erschienen, dann aber muß man sich die Frage vorlegen, ob die bisher angewendeten Methoden der Schmutzbestimmung auch übereinstimmende Werte liefern. Das ist nicht der Fall, wie ein kurzer Vergleich der verschiedenen Verfahren lehrt.

Die Methoden der Milchschmutzbestimmung.

1. Renk läßt ein Liter Milch zwei Stunden lang im Meßzylinder stehen, hebert die Milch vom Bodensatze ab, füllt Wasser ein, hebert wieder ab und wiederholt diese Behandlung, bis alle Milchbestandteile entfernt sind. Der Schmutz wird auf gewogenem Filter gesammelt.

2. Stutzer bedient sich einer Flasche, mit der ein Reagensglas durch Gummischlauch mit Quetschhahn verbunden ist. Nach dreistündigem Stehen wird das Reagensglas, in dem sich der Schmutz gesammelt hat, abgenommen, der Schmutz wird mit Wasser gereinigt, auf gewogenem Filter gesammelt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

3. Späth hat ein Sedimentierglas konstruiert, ein Spitzglas mit hohlem Stopfen, der den Schmutz aufnimmt und von der Milch trennt.

4. Gerber mißt das Volumen des Schmutzes mit Hilfe des sogenannten Schmutzfängers, einer $^1/_2$ Liter fassenden, unten verjüngten Flasche, mit der durch ein Gummistück ein in Zehntelkubikzentimeter geteiltes Röhrchen verbunden ist.

5. Lührig und Wiedmann überlassen die Milch im Gerber'schen Schmutzfänger zwei Stunden lang der Sedimentation, führen den im Röhrchen gesammelten Schmutz in ein kleines Becherglas oder einen Zylinder über, dekantieren ihn darin der Reihe nach mit Wasser, Alkohol und Äther und wägen ihn direkt — ohne Filter — in einem Tiegel oder einer Schale.

[1]) Nur 3 Proben von 73 hatten über 10 mg Milchschmutz.

6. Eichloff verteilt 300 ccm Milch auf acht starkwandige Reagensgläser und zentrifugiert, hebert dann die Milch ab, vereinigt die Schmutzteile in einem Reagensglase und zentrifugiert nochmals. Den Inhalt des Reagensglases filtriert er durch ein Allihn'sches Röhrchen, wäscht mit Wasser nach, bis das Waschwasser klar abläuft und trocknet.

7. Weller filtriert 100 oder 50 ccm mit der gleichen Menge heißen Wassers vermischter Milch durch ein gewogenes Filter.

8. Der Fliegel'sche Apparat zur Reinigung der Milch wird an einigen Orten zur Prüfung auf Schmutz in der Weise benutzt, daß man die Stärke der auf der Wattescheibe entstandenen Schmutztupfen schätzt oder mit Typen vergleicht.

9. Klein schlägt vor, die Fliegel'schen Wattefilter vor und nach der Filtration der Milch zu wägen. Das Filter ist mit Wasser, Alkohol und Äther auszuwaschen.

Zu diesen Verfahren möchte ich im allgemeinen bemerken, daß zu einer quantitativen Milchschmutzbestimmung wenigstens $^1/_2$ Liter Milch verwendet werden muß. Die Milch enthält meistens nur wenige Milligramm Schmutzteile im Liter und jeder Chemiker weiß, daß es schon der Wägefehler wegen nicht angeht, Mengen von 1 mg oder darunter zur Wägung zu bringen und den gefundenen Wert dann durch Multiplikation mit 10 oder 20 auf eine bestimmte Substanzmenge umzurechnen. Wenn man z. B. nach dem Weller'schen Verfahren eine 10 mg Schmutz enthaltende Milch untersucht und 50 ccm verwendet, so bringt man $^1/_2$ mg zur Wägung! Weller[1]) hat allerdings durch eine größere Reihe von Parallelbestimmungen den Beweis dafür zu erbringen gesucht, daß sein Verfahren die Schmutzmenge ebenso genau bei Benutzung von 50 wie von 500 ccm Milch feststelle; er hat aber nur mit Milchproben gearbeitet, welche die gewaltigen, kaum vorkommenden Schmutzmengen von 77 bis 327 mg im Liter enthielten. Weiter ist zu bedenken, daß sich in der Milch grobe und feine Schmutzteile finden und daß schon aus diesem Grunde kleine Milchmengen häufig nicht als richtige Durchschnittsproben gelten können.

Die Verwendung gewogener Papier- oder Wattefilter halte ich für bedenklich, wenn es sich um die Wägung geringer Substanzmengen handelt, weil sie sehr oft kleine, in diesem Falle aber recht merkbare Fehler bedingt.

Die Sedimentierzeit von zwei oder drei Stunden ist zu kurz; die Schmutzteile setzen sich in dieser Zeit wohl in Gefäßen mit senkrechten Wänden (Zylindern), aber nicht in solchen mit schrägen Wänden (Spaeth'sches Sedimentierglas, Gerber'scher Schmutzfänger) vollständig ab.

Am besten erscheint mir folgende Arbeitsweise:

$^1/_2$—1 Liter Milch wird mit einem Konservierungsmittel versetzt, um Gerinnung zu verhüten, und 24 Stunden lang im Gerber'schen Schmutzfänger der Sedimentation überlassen. Die Verwendung des Gerber'schen Apparates hat besonders den Vorteil, daß man aus dem Volumen des abgesetzten Schmutzes sofort die ungefähre Gewichtsmenge schätzen und ersehen kann, ob sich eine quantitative Bestimmung überhaupt lohnt. Der von der Milch getrennte Schmutz wird in einem kleinen Zylinder oder einem Becherglase von hoher Form mit Wasser, dem man zunächst zur Beseitigung des bisweilen vorhandenen Eiweißgerinnsels Ammoniak zusetzt, mehrere Male gewaschen, bis das abgeheberte Waschwasser völlig klar ist. Darauf dekantiert man zweimal mit Alkohol, spült alsdann den Schmutz mit Alkohol in eine gewogene Platinschale, dekantiert ihn in dieser noch zweimal mit Äther, trocknet und wägt. Bei Anwesenheit von Sand wird der Rückstand verascht und das Gewicht des Sandes vom Gesamtgewichte abgezogen. Beim Abheben und Dekantieren sind kleine Verluste meistens unvermeidlich.

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 591.

Die quantitative Schmutzbestimmung ist eine ziemlich langwierige und lästige Arbeit — ein Umstand, der um so mehr ins Gewicht fällt, als zur Durchführung einer wirksamen hygienischen Milchkontrolle zahlreiche Proben untersucht werden müssen — daher drängt sich die Frage auf, ob man sie nicht umgehen könne. Eine einfache Schätzung des Verschmutzungsgrades nach dem Augenscheine oder nach der Stärke der auf der Fliegel'schen Wattescheibe entstandenen Schmutztupfen halte ich im allgemeinen nicht für ausreichend, weil verschiedene Beobachter ohne Zweifel hier verschiedene Urteile abgeben werden, vielmehr ist es meines Erachtens durchaus notwendig, die Schmutzmenge objektiv festzustellen und eine Grenzzahl anzunehmen. Vielleicht aber kann man den Schmutz messen, statt ihn zu wägen. Ich habe bei der Untersuchung zahlreicher Milchproben die Gewichtsmenge des trockenen Schmutzes mit dem Volumen des Bodensatzes im Gerber'schen Apparate verglichen und gefunden, daß beide ungefähr proportional sind, wenigstens bei Milch mit einem Schmutzgehalte bis 10 mg und etwas darüber. Milch mit 10 mg Schmutz im Liter setzt in dem $^1/_2$ Liter fassenden Gerber'schen Schmutzfänger etwa einen Zehntelkubikzentimeter (Teilstrich 1 der Skala), Milch mit 5 mg Schmutz im Liter etwa einen halben Zehntelkubikzentimeter (Teilstrich 0,5 der Skala) Bodensatz in 24 Stunden ab. Da es im Grunde gewiß ebenso berechtigt ist, den Verschmutzungsgrad einer Milchprobe nach dem Volumen, wie nach dem Gewichte des Bodensatzes zu beurteilen, sehe ich kein Hindernis, die bequeme volumetrische Bestimmung des Milchschmutzes nach Gerber als Einheitsmethode zu empfehlen. Nach meinen Beobachtungen enthält die große Mehrzahl der Marktmilchproben weniger als 5 mg Schmutz im Liter und setzt aus $^1/_2$ Liter weniger als 0,5 Zehntelkubikzentimeter Bodensatz ab. Milch mit einem über diese — ziemlich weit gesteckte — Grenze hinausgehenden Schmutzgehalte erscheint schon äußerlich stark verschmutzt; wenn man sie in einer Flasche kurze Zeit stehen läßt, so zeigen sich Schmutzteile in so reichlicher Menge am Boden, daß der Genuß einer solchen Milch jedem normal empfindenden Menschen, welcher weiß, daß es sich hier um Kotbestandteile handelt, verekelt wird. Ich halte es daher für durchaus berechtigt, jede Milch, welche im Gerber'schen Schmutzfänger innerhalb 24 Stunden aus $^1/_2$ Liter mehr als 0,5 Zehntelkubikzentimeter Milchschmutz ausscheidet, entsprechend einem Gehalte von einem Zehntelkubikzentimeter im Liter, oder welche im Liter mehr als 5 mg in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen Schmutzes enthält, als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu bezeichnen.

Bei der Erwägung der Frage, ob eine Milchprobe mit Recht als übermäßig verschmutzt beurteilt werden könne, darf man nicht außer acht lassen, daß der größte Teil des Kuhkotes sich in der Milch löst und unsichtbar wird und nur der kleinere, unlösliche Teil bestimmt werden kann. Lührig fand rund 10% des der Milch zugesetzten Kuhkotes als Sediment wieder, ich erhielt bei mehreren Versuchen zwischen 5 und 10%. Die für den Schmutzgehalt der Milch gefundenen Zahlen sind also wenigstens zu verzehnfachen, wenn man die Menge des in die Milch gelangten frischen Kuhkotes erfahren will; somit enthält eine Milch mit mehr als 5 mg Schmutz im Liter über 50 mg Kuhkot.

2. Die Frische der Milch.

Zur Bestimmung der Frische der Milch dient durchweg die Feststellung des Säuregehaltes. Leider begegnen wir in der Literatur dreierlei Säuregraden, welche ausdrücken die zur Neutralisation erforderliche Anzahl Kubikzentimeter:

1. $^1/_4$ N.-Natronlauge für 100 ccm Milch,
2. $^1/_4$ N.-Natronlauge für 50 ccm Milch,
3. $^1/_{10}$ N.-Natron- oder Barytlauge für 100 ccm Milch.

Vielfach fehlt die Angabe, welche Art von Säuregraden gemeint ist, sodaß der Leser raten muß, wenn er sich unter den Zahlen etwas denken will. Mißverständnisse können dabei nicht ausbleiben und die Folge davon sind irrige Anschauungen über den Säuregehalt der Milch. Auch in dem vortrefflichen Röttger'schen Lehrbuche der Nahrungsmittelchemie ist angegeben, frische Milch enthalte 7—9 Säuregrade, während in der Tat eine Milch mit 9 Säuregraden (nach Soxhlet-Henkel bestimmt) schon recht alt und stark zersetzt ist.

Eine einheitliche Ausdrucksweise für den Säuregehalt ist durchaus notwendig und ich möchte vorschlagen, ihn nach der verbreitetsten Methode, der von Soxhlet-Henkel, durch Titrierung von 50 ccm mit 2 ccm 2 %-iger alkoholischer Phenolphtaleinlösung versetzter Milch mit $^1/_4$ N.-Natronlauge zu bestimmen und die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge durch Verdoppelung auf 100 ccm Milch zu beziehen. Damit die Werte gleichmäßig ausfallen, ist es weder zulässig, statt 50 ccm 100 zu titrieren, noch die Milch mit Wasser zu verdünnen; ebenso können nicht die mit $^1/_{10}$ N.-Lauge erhaltenen Zahlen auf $^1/_4$ N.-Lauge umgerechnet werden.

Ich habe eine sehr große Anzahl frischer Milchproben auf ihren Säuregehalt untersucht, und zwar nicht unmittelbar nach dem Melken, sondern mehrere Stunden später. Es handelt sich um die für die verschiedenen Hospitäler und die Säuglingsmilchanstalt der Stadt Cöln von sechs großen Abmelkwirtschaften gelieferte Milch, die sofort nach dem Melken gekühlt wird. Die für die Säuglingsmilchanstalt gelieferte Milch muß tiefgekühlt werden, während die Milch für die Hospitäler nicht über 12° C warm sein darf. Der Säuregrad dieser Milchproben bewegte sich in allen Jahreszeiten zwischen 5,5 und 7,2 Graden nach Soxhlet-Henkel und betrug meistens 6—6$^1/_2$ Grade.

Zur Prüfung der Milch auf Frische ist in Molkereien wohl die sogenannte Alkoholprobe in Gebrauch: Frische Milch darf mit dem gleichen Volumen 66—70 %-igen Alkohols versetzt nicht gerinnen. In Berlin wird diese Alkoholprobe (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Juckenack) in der amtlichen Kontrolle benutzt, um Kindermilch auf Frische zu prüfen; Kindermilch, welche die Probe nicht besteht, wird beanstandet. Da das Verhalten der Milch von verschieden großem Säuregehalt gegenüber Alkohol noch nicht systematisch beobachtet zu sein scheint, habe ich darüber Untersuchungen angestellt, in der Hoffnung, eine Reaktion zu finden, die sicher und einfach übermäßig stark zersetzte Milch kenntlich macht, so daß die mit der Vorkontrolle der Milch betrauten Polizeibeamten mit ihrer Hilfe ebenso leicht gesäuerte, wie bisher schon mittels des Aräometers der Fälschung verdächtige Milch erkennen können.

Die Nahrungsmittelchemiker pflegten sich bisher darauf zu beschränken, Milchproben, welche so stark sauer sind, daß sie beim Kochen gerinnen, zu beanstanden. Da aber häufig zwischen der Entnahme und der Einlieferung der Probe ins Laboratorium mehrere Stunden liegen, so muß mit einem wesentlichen Fortschritte der Zersetzung der Milch in dieser Zeit gerechnet werden und die nachträgliche Untersuchung auf Frische hat vielfach keinen Zweck mehr. Da ferner eine Auslese der nicht frischen Milchlieferungen bei der Vorkontrolle bisher kaum stattfand und auch kaum möglich war, war es eigentlich nicht mehr als Zufall, wenn gelegentlich eine Milch wegen vorgeschrittener Zersetzung beanstandet wurde. Das sind ohne Zweifel ganz unbefriedigende Verhältnisse. Die Prüfung der Milch auf Frische muß regelmäßig und zwar auf der Straße oder in den Läden, in denen Milch feilgeboten wird, vorgenommen werden; fällt die Vorprüfung ungünstig aus, so ist eine Probe der Milch sofort an das Untersuchungsamt einzuliefern. Wie aus der folgenden Zusammen-

stellung hervorgeht, bietet Alkohol von 50 Vol.-% ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung zersetzter Milch.

Verhalten der Milch gegen Alkohol von 96, 70 und 50 Vol.-%.

No.	Säuregrade	Verhalten gegen Alkohol von 96 Vol.-%		Verhalten gegen Alkohol von 70 Vol.-%		Verhalten gegen Alkohol von 50 Vol.-%				Kochprobe
		10 ccm Milch + 20 ccm Alkohol	10 ccm Milch + 10 ccm Alkohol	10 ccm Milch + 20 ccm Alkohol	10 ccm Milch + 10 ccm Alkohol	10 ccm Milch + 20 ccm Alkohol	10 ccm Milch + 10 ccm Alkohol	20 ccm Milch + 10 ccm Alkohol	40 ccm Milch + 10 ccm Alkohol	
1	5,8	gerinnt	undeutlich	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt nicht
2	5,8	„	„	„	„	„	„	„	„	„
3	5,8	„	„	„	„	„	„	„	„	„
4	5,8	„	„	„	„	„	„	„	„	„
5	5,8	„	„	„	„	„	„	„	„	„
6	6,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
7	6,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
8	6,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
9	6,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
10	6,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
11	6,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
12	6,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
13	6,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
14	6,0	—	—	„	„	„	„	„	„	„
15	6,0	—	—	„	„	„	„	„	„	„
16	6,0	—	—	„	„	„	„	„	„	„
17	6,2	gerinnt	undeutlich	„	„	„	„	„	„	„
18	6,2	„	„	„	„	„	„	„	„	„
19	6,2	„	„	„	„	„	„	„	„	„
20	6,3	„	„	„	„	„	„	„	„	„
21	6,4	„	„	„	„	„	„	„	„	„
22	6,4	„	„	„	„	„	„	„	„	„
23	6,6	„	gerinnt	„	„	„	„	„	„	„
24	6,6	„	„	„	„	„	„	„	„	„
25	6,6	„	„	„	„	„	„	„	„	„
26	6,8	„	undeutlich	„	„	„	„	„	„	„
27	6,8	„	gerinnt	„	„	„	„	„	„	„
28	6,8	„	„	„	„	„	„	„	„	„
29	7,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
30	7,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
31	7,2	„	„	„	„	„	„	„	„	„
32	7,2	„	„	„	„	„	„	„	„	„
33	7,2	„	„	„	„	„	„	„	„	„
34	7,2	„	„	„	„	„	„	„	„	„
35	7,6	„	„	„	„	„	„	„	„	„
36	7,7	„	„	„	„	„	„	„	„	„
37	7,8	„	„	„	„	„	„	„	„	„
38	7,8	„	„	undeutlich	„	„	„	„	„	„
39	7,8	„	„	gerinnt	„	„	„	„	„	„
40	8,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
41	8,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
42	8,3	„	„	„	gerinnt	„	„	„	„	„
43	8,4	„	„	„	„	„	„	„	„	„
44	8,5	„	„	„	undeutlich	„	„	„	„	„
45	8,6	„	„	„	gerinnt	„	„	„	„	„
46	8,6	„	„	„	„	„	„	„	„	„
47	8,6	„	„	„	undeutlich	„	„	„	„	„
48	8,8	„	„	„	gerinnt	gerinnt	„	„	„	gerinnt teilweise
49	9,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
50	9,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
51	9,0	„	„	„	„	„	gerinnt	„	„	„
52	9,2	„	„	„	„	„	„	„	„	„

No.	Säuregrade	Verhalten gegen Alkohol von 96 Vol.-%		Verhalten gegen Alkohol von 70 Vol.-%		Verhalten gegen Alkohol von 50 Vol.-%				Kochprobe
		10 ccm Milch + 20 ccm Alkohol	10 ccm Milch + 10 ccm Alkohol	10 ccm Milch + 20 ccm Alkohol	10 ccm Milch + 10 ccm Alkohol	10 ccm Milch + 20 ccm Alkohol	10 ccm Milch + 10 ccm Alkohol	20 ccm Milch + 10 ccm Alkohol	40 ccm Milch + 10 ccm Alkohol	
53	9,4	gerinnt	gerinnt	gerinnt	gerinnt	gerinnt	gerinnt	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt teilweise
54	9,6	„	„	„	„	„	„	„	„	„
55	10,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
56	10,2	„	„	„	„	„	„	„	„	„
57	10,4	„	„	„	„	„	„	„	„	„
58	10,6	„	„	„	„	„	„	„	„	„
59	11,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
60	11,2	„	„	„	„	„	„	„	„	„
61	11,2	„	„	„	„	„	„	undeutlich	„	gerinnt völlig
62	11,2	„	„	„	„	„	„	gerinnt nicht	„	gerinnt teilweise
63	11,6	„	„	„	„	„	„	gerinnt	„	gerinnt völlig
64	12,4	„	„	„	„	„	„	„	„	„
65	12,6	„	„	„	„	„	„	„	„	„
66	12,8	„	„	„	„	„	„	„	„	„
67	15,0	„	„	„	„	„	„	„	gerinnt	„
68	15,6	„	„	„	„	„	„	„	„	„
69	17,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
70	20,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„
71	20,8	„	„	„	„	„	„	„	„	„
72	21,6	„	„	„	„	„	„	„	„	„
73	24,8	„	„	„	„	„	„	„	„	„
74	24,8	„	„	„	„	„	„	„	„	„
75	25,5	—	—	—	—	—	—	—	—	in der Kälte geronnen

Eine Probe frischer Milch, die durch Zusatz von Milchsäure künstlich auf verschieden hohe Säuregrade gebracht wurde, zeigte folgendes Verhalten:

1[1]	6,0	gerinnt	undeutlich	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt nicht	gerinnt nicht
2	7,0	„	gerinnt	„	„	„	„	„	„	„
3	8,0	„	„	gerinnt	undeutlich	„	„	„	„	„
4	9,0	„	„	„	gerinnt	gerinnt	„	„	„	gerinnt teilweise
5	10,0	„	„	„	„	„	gerinnt	„	„	„
6	11,0	„	„	„	„	„	„	gerinnt	„	gerinnt völlig

In der vorstehenden Zusammenstellung bedeutet der Ausdruck: Verhalten der Milch gegen Alkohol „undeutlich“, daß der Alkoholzusatz keine leicht erkennbare Gerinnung, sondern nur eine Ausscheidung feinen Kaseingerinnsels bewirkte, die zunächst nur an den Wänden des Glasgefäßes sichtbar war, während erst nach 1—2 Minuten sich auch in der Flüssigkeit feine Flöckchen zeigten. Das Wort „gerinnt“ ist so zu verstehen, daß gleich nach dem Vermischen von Alkohol und Milch diese in Käseflocken und Serum zerfiel. Der zur Prüfung benutzte Alkohol war durch Zusatz von Phenolphtalein und $^1/_4$ N.-Natronlauge bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung neutralisiert worden. Diese Neutralisation ist unbedingt erforderlich.

Die Ergebnisse lassen sich für die praktische Milchbeurteilung in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Frische oder schwach zersetzte Milch (bis etwa 8 Säuregrade) gerinnt nicht mit dem doppelten Volumen 70%-igen Alkohols.

[1]) Ohne Zusatz.

2. Mäßig zersetzte Milch (etwa 8—9 Säuregrade) gerinnt mit dem doppelten Volumen 70%-igen, aber nicht mit dem doppelten Volumen 50%-igen Alkohols.
3. Stark zersetzte Milch (9 Säuregrade und darüber) gerinnt mit dem doppelten Volumen 50%-igen Alkohols.
4. Milch mit mehr als 11 Säuregraden gerinnt schon mit 1/2, solche mit etwa 15 Säuregraden und darüber mit 1/4 Volumen 50%-igen Alkohols.

Es sei bemerkt, daß nach meinen bis jetzt gesammelten, jedoch noch nicht völlig ausreichenden Beobachtungen ganz frische Milch auch mit dem doppelten Volumen 90%-igen Alkohols nicht gerinnt. Vielleicht kann man auf diese Weise prüfen, ob eine Milch ganz unzersetzt ist, was z. B. von der für Säuglingsmilchanstalten gelieferten Milch verlangt werden muß.

Kindermilch, sowie Vorzugsmilch überhaupt — Milch für Hospitäler und sonstige Anstalten, die vertragsmäßig von Schmutz befreit, nach dem Melken gekühlt und ohne Zeitverlust geliefert werden muß —, darf wenigstens mit dem doppelten Volumen 70%-igen Alkohols nicht gerinnen.

An jede Marktmilch muß meines Erachtens mindestens die Forderung gestellt werden, daß sie sich ohne Schaden kochen läßt, also in der Hitze nicht, auch nicht teilweise gerinnt, d. h. dickflüssig wird und Koagulum an den Wänden des Kochgefäßes absetzt. Demnach ist Milch, die mit dem doppelten Volumen neutralen 50%-igen Alkohols sofort gerinnt, als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu bezeichnen.

Geronnene Milch (saure Milch, dicke Milch, Käse), die als solche feilgehalten oder verkauft wird, ist selbstverständlich von dieser Forderung ausgenommen, sie ist nicht mehr Milch im eigentlichen Sinne, sondern ein Milcherzeugnis, das auch vom gesundheitlichen Standpunkte aus ganz anders zu beurteilen sein dürfte.

Ich habe in beiden Fällen das doppelte und nicht das gleiche Volumen Alkohol gewählt, einerseits weil dadurch die Prüfung ein wenig verschärft wird, andererseits und hauptsächlich aus dem Grunde, weil sie sicherer wird und daher auch Polizeibeamten unbedenklich überlassen werden kann. Die Gerinnung vollzieht sich nämlich bei Milch, deren Säuregehalt nicht weit von der Grenze liegt, mit dem gleichen Volumen Alkohol etwas langsamer und in der Weise, daß sich kleinere, weniger auffallende Flocken bilden, während mit dem doppelten Volumen in solchen Fällen sofort unverkennbare grobe Flocken entstehen.

Es könnte sich die Frage erheben, ob die an die Frische der Marktmilch gestellte Forderung nicht zu scharf sei oder eine Verteuerung nach sich ziehen werde. Beides ist meines Erachtens nicht der Fall. Eine Milch, die beim Kochen gerinnt, weist die Hausfrau aus eigenem Antriebe zurück. Milch, welche mit dem doppelten Volumen 50%-igen Alkohols gerinnt, riecht sauer und läßt sich nicht mehr ohne Schaden kochen; entweder gerinnt sie in der Hitze völlig oder setzt wenigstens Koagulum an den Wänden des Kochgefäßes ab. Es könnte auf den ersten Blick hin auffallend erscheinen, daß schon die verhältnismäßig nicht sehr starke Zunahme des Säuregehaltes von 5 1/2—7 Graden auf etwa 9 Grade eine weitgehende Zersetzung der Milch bedeute; man darf jedoch nicht außer acht lassen, daß die sauere Reaktion frischer Milch gegen Phenolphtalin durch normale Milchbestandteile bewirkt wird, während die Zunahme des Säuregrades auf die durch Zersetzung des Milchzuckers gebildete Milchsäure zurückzuführen ist. Gegen Lackmus reagiert ja auch bekanntlich frische

Milch nicht sauer, sondern amphoter, zersetzte dagegen sauer. Über den wirklichen Säuregehalt gibt das Verhalten der Milch gegen Alkohol von verschiedener Konzentration besseren Aufschluß als die Bestimmung ihrer Acidität gegenüber Phenolphtalein. Da die ursprüngliche Acidität der Milch etwas schwankt, kann es nicht überraschen, wenn von zwei älteren Milchproben mit scheinbar gleichem Säuregehalte die eine mit Alkohol gerinnt, die andere nicht; die erste Probe hatte eben eine geringere natürliche Acidität und ist daher in der Tat stärker zersetzt, hat mehr Milchsäure gebildet als die zweite.

Die Milchversorgung in den Städten ist rückständig, sie hat die primitiven Formen, die früher genügten, beibehalten. Auf dem Lande ist die Versorgung mit frischer Milch leicht, die Milch kann schnell in die Hände des Verbrauchers gelangen. In früheren Jahren, als noch innerhalb der Mauern der größeren Städte oder vor ihren Toren Landwirtschaft und Viehzucht betrieben wurden, war das ebenfalls möglich. Heute beziehen aber die großen Städte die Milch aus z. T. bedeutender Entfernung, schon der Transport bis zur Stadt erfordert geraume Zeit, noch mehr die Verteilung der Milch von Haus zu Haus. Wenn dann Milch, zumal die Mittags- oder Abendmilch vom vorhergegangenen Tage vom frühen Morgen bis zum Mittage durch die heißen Straßen gefahren wird, so kann es nicht ausbleiben, daß sie sich zersetzt. Ist es nun aber wirklich notwendig, die Milch bis zur Abgabe an die Verbraucher unausgesetzt auf einer tiefen Temperatur zu halten, durch Tiefkühlung, Verpacken der Milchkannen in Eis oder Zugabe von Milcheis zur Milch? Das würde allerdings die Milch in der warmen Jahreszeit ganz bedeutend verteuern, so daß der hygienische Gewinn in keinem angemessenen Verhältnisse zu dem wirtschaftlichen Nachteile stände. Ein in den allermeisten Fällen ausreichender Schutz der Milch vor Zersetzung läßt sich meines Erachtens durch sofortige Kühlung der Milch nach dem Melken auf 12° C schaffen. Ich habe sehr oft Milchproben, die diese Behandlung durchgemacht hatten, an heißen Tagen ohne Kühlung im Zimmer aufbewahrt und mich überzeugt, daß nach 6 bis 8 Stunden der Säuregrad nur ganz unbedeutend gestiegen war; meistens gerann Morgenmilch auch am Abende noch nicht mit dem doppelten Volumen 70%-igen Alkohols. Sobald die Milch aber einen gewissen Säuregrad erreicht hat, zersetzt sie sich mit steigender Schnelligkeit weiter; wenn sie mit 70%-igem Alkohol gerinnt, so dauert es gar nicht lange, bis sie auch die Probe mit 50%-igem nicht mehr besteht, und ist dieser Punkt einmal erreicht, so ist die Milch in kürzester Zeit völlig sauer, auch wenn sie in den Eisschrank gestellt wird.

Da Milchkühlvorrichtungen nicht teuer sind, können wenigstens größere und mittlere Betriebe ihre Milch mit geringem Kostenaufwande kühlen, kleine mögen die Kühlung dem Milchhändler, dem sie die Milch verkaufen, überlassen. Eine wesentliche Verteuerung der Milch durch die Kühlung ist nicht zu befürchten oder wäre wenigstens ungerechtfertigt. Vielleicht kostet den Milchhändler die Milchkühlung nicht mehr als die Milchmengen, die er jetzt schon als Ersatz für sauere, beim Kochen gerinnende Milch seinem Kunden umsonst liefern muß. Bei Mittags- und Abendmilch, die erst am folgenden Morgen verkauft werden soll, genügt allerdings die einmalige Kühlung im Sommer nicht; die gefüllten Milchkammern müssen vielmehr durch Einstellen in kaltes Wasser bis zum Transporte vor stärkerer Erwärmung geschützt werden. Diese Maßnahme verursacht ebenfalls nur geringe Kosten.

Eine scharfe Kontrolle der Frische der Milch, die mit Hilfe der vorgeschlagenen Alkoholprobe sehr leicht durchführbar ist, wird die Landwirte und Milchhändler von

selbst dazu führen, für Kühlung und schnelle Lieferung der Milch zu sorgen. Wenn dieses Ziel erreicht ist, kann man vielleicht einen Schritt weiter gehen und durch Gesetz oder Verordnung vorschreiben, daß jede Handelsmilch den Anforderungen entsprechen müsse, die jetzt meines Erachtens nur an Vorzugsmilch gestellt werden können. Auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes können wir jedenfalls Marktmilch, welche die Probe mit 50%-igem Alkohol noch besteht, aber mit 70%-igem bereits gerinnnt, nicht beanstanden, obwohl nicht zu verkennen ist, daß sie schon einigermaßen zersetzt ist und strengen hygienischen Anforderungen nicht genügt.

3. Erkennung ungekochter Milch und Nachweis von Konservierungsmitteln.

Die Feststellung, ob Milch gekocht bezw. stark erhitzt worden ist, wird notwendig, wenn die Maul- und Klauenseuche herrscht, und ist ferner ein einfaches Mittel zur Kontrolle von Sterilisierungsanstalten und -apparaten. Da über die zum Nachweise roher Milch dienenden Verfahren noch einige Unklarheiten bestehen, will ich kurz meine damit gemachten Erfahrungen mitteilen. Die beiden am meisten gebrauchten Reaktionen, die von Arnold (Blaufärbung roher Milch beim Vermischen oder Bildung eines blauen Ringes beim Überschichten mit Guajakholztinktur) und die von Storch (Blauschwarzfärbung auf Zusatz von p-Phenylendiamin und Wasserstoffsuperoxyd) liefern sichere Ergebnisse, wenn die Reagentien gut sind. Die Guajaktinktur ist nur brauchbar, wenn sie nicht zu frisch und nicht zu alt ist; ein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd ist überflüssig. Die Storch'sche Reaktion wird durch die leichte Zersetzbarkeit der vorgeschriebenen stark verdünnten Lösungen beeinträchtigt; es empfiehlt sich, zu 10 ccm Milch eine Federmesserspitze (etwa 5 mg) festes p-Phenylendiamin zuzusetzen, auch kann ohne Nachteil 2—3%-iges Wasserstoffsuperoxyd (1 Tropfen) benutzt werden. Die Storch'sche Reaktion ist viel empfindlicher als die Guajakprobe. Während diese in Mischungen von roher und gekochter Milch nicht mehr eintritt, wenn der Anteil roher Milch weniger als etwa 30% beträgt — wenigstens verhält sich meine selbst hergestellte Tinktur so —, gestattet jene noch den sicheren Nachweis von 2—3%. Die Storch'sche Reaktion tritt auch in geronnener Milch ohne weiteres ein (die Neutralisation mit Kalkwasser ist nicht erforderlich), jedoch entsteht in diesem Falle keine Blauschwarz-, sondern eine Dunkelgrünfärbung. Die Annahme, daß mit Formaldehyd versetzte Milch die Reaktion nicht gebe, trifft, wie Utz bereits darlegte, nur zu, wenn es sich um ganz bedeutende, praktisch nie vorkommende Mengen dieses Konservierungsmittels handelt. Milch mit geringem Formaldehydgehalt gibt die Reaktion ganz normal, Milch mit größerem Gehalte — bis zu mehreren Gramm Formalin im Liter — verhält sich wie eine Mischung von roher und gekochter Milch.

Bei Milchfettbestimmungen nach Gottlieb-Röse beobachtete ich, daß gekochte Milch ein weißlich getrübtes Serum absetzt. Diese Erscheinung wird ohne Zweifel durch das koagulierte Albumin der gekochten Milch hervorgerufen und kann ebenfalls, besonders in Laboratorien, die das ausgezeichnete Gottlieb'sche Fettbestimmungsverfahren eingeführt haben, zur Erkennung gekochter Milch dienen. Milch, welche beträchtliche Mengen Formaldehyd enthält, verhält sich bei dieser Prüfung wie gekochte Milch; die Serumschicht ist weißlich getrübt, und zwar um so stärker, je länger der Formaldehyd auf die Milch eingewirkt hat. Unmittelbar nach dem Zusatze des Formaldehyds erscheint die Serumschicht noch schwach opalisierend, wie bei formaldehydfreier

roher Milch. Formaldehyd ist in der Milch nach einiger Zeit nicht mehr nachweisbar, die Reaktionen werden immer schwächer und treten endlich nicht mehr ein. Kleine Mengen verschwinden in einigen Tagen, größere nach Wochen. Die sich langsam vollziehende feste Bindung des Formaldehyds mit den Eiweißstoffen der Milch gibt sich durch die mit der Abschwächung der Reaktionen auf Formaldehyd parallel gehende Zunahme der Serumtrübung deutlich zu erkennen.

Der Nachweis von Konservierungsmitteln in der Milch bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Zur Prüfung auf Formaldehyd ist mehrfach auch die bekannte Reaktion mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung in entsprechender Abänderung vorgeschlagen worden (Seligmann, Denigès). Nach Utz ist jedoch die entfärbte Fuchsinlösung kein empfehlenswertes Reagens auf Formaldehyd in der Milch, weil Täuschungen nicht ausgeschlossen sind. Nach meinen Versuchen läßt sich der Nachweis des Formaldehyds in der Milch scharf und sicher in folgender Weise führen: Etwa 10 ccm Milch werden im Reagensglase mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und durchgeschüttelt. Alsdann fügt man 1 ccm einer durch Natriumbisulfit oder Natriumsulfit in üblicher Weise entfärbten, 1 g reines Rosanilinchlorhydrat im Liter enthaltenden Fuchsinlösung hinzu und schüttelt wieder durch. (Man darf die Reagentien nicht in umgekehrter Reihenfolge zusetzen, weil dann die Reaktion weniger scharf ausfällt.) Die rein weiße Mischung färbt sich bei Anwesenheit größerer Mengen Formaldehyd nach 10—15 Minuten, bei Anwesenheit kleiner Mengen nach einigen Stunden rotviolett. Die Färbung verstärkt sich allmählich. Nach 12 Stunden ist die größte Farbenstärke erreicht, der Formaldehydgehalt kann dann kolorimetrisch geschätzt werden. 0,005 bis 0,01 ccm Formalin Schering in 1 Liter Milch lassen sich noch nachweisen, d. h. ein Tropfen Formalin auf 5—10 Liter Milch.

Die Reaktion kann auch zum Nachweise des Formaldehyds in anderen Nahrungsmitteln dienen, indem man das Destillat in derselben Weise mit Salzsäure und entfärbter Rosanilinchlorhydratlösung versetzt.

Diskussion:

Dr. Litterscheid führt aus, daß gelegentlich der Feststellung des Schmutzgehaltes der in den Stadtbezirk Hamm i. W. eingeführten Milch oft reichliche Sandmengen gefunden worden seien. Es habe sich herausgestellt, daß das Spülen der Melkeimer an der Lippe vorgenommen werde. In solchen Fällen werde in folgender Weise ein Bild von der tatsächlich vorhandenen Schmutzmenge erhalten: Etwa 250—500 ccm Milch werden mit der 2—3-fachen Menge Wasser verdünnt, auf Asbestporzellanfilterplatten abgesaugt, mit Wasser, wenig Ammoniak, Alkohol und Äther gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen, sodann verascht und wieder gewogen. Der Gewichtsunterschied ist der Ausdruck für die vorhanden gewesene Schmutz- insbesondere Kotmenge.

Kantonschemiker Schmid-Frauenfeld hält die Festsetzung einer Grenze von 0,5 Zehntelkubikzentimeter für Milchschmutz nach Gerber für gerechtfertigt.

Regierungsrat Beck-Berlin führt aus, daß Formaldehyd in der Milch sehr rasch verschwinde, während die Säure steige. Bei der Säurebestimmung komme es sehr auf den Indikator an; empfehlenswert sei Jodeosin. Bei der vom Vortragenden empfohlenen Farbenreaktion auf Formaldehyd scheine es sich nicht um die übliche fuchsinschweflige Säure zu handeln. Bei dieser Reaktion sei Vorsicht geboten, da sie mit vielen Stoffen und auch schon beim bloßen Erwärmen eintrete.

Dr. Süß weist auf die Verfahren nach Legler und nach Friese zum Nachweis von Formaldehyd hin. Nach Legler werde das Destillat der Milch mit wenig überschüssigem Ammoniak erwärmt und überschüssiges Bromwasser zugesetzt, wobei ein gelber Niederschlag von Hexamethylentetrabromid entstehe. Nach Friese werden 5 ccm Milch mit 10 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.), die Spuren von Salpetersäure, Chlor oder anderen Oxydationsmitteln enthält, geschüttelt; Spuren von Formaldehyd verursachen Violettfärbung der Mischung.

Dr. Fritzmann erklärt nitrathaltige Schwefelsäure für sehr geeignet zum Formaldehydnachweis.

Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle.

I. Über den Gehalt des Rinds- und Hammeltalges an Tristearin.

Von

A. Bömer-Münster i. W.

Nach z. Tl. in Gemeinschaft mit **A. Schemm** und **G. Heimsoth** ausgeführten Untersuchungen.

Die Analyse der Fette und Öle gehört zweifellos zu den schwierigsten Aufgaben des Analytikers und insbesondere des Nahrungsmittelchemikers, in dessen Tätigkeitsbereich die Untersuchung der Speisefette und Öle, namentlich durch die Untersuchungen bei der Auslandsfleischbeschau, einen nicht geringen Umfang angenommen hat. Es harren auf diesem Gebiete noch viele Probleme der Lösung und manche Verfahren zur Unterscheidung der verschiedenen Fette und Öle sowie zum Nachweise des einen Fettes oder Öles in einem anderen haben noch nicht den Grad von Zuverlässigkeit erreicht, der wünschenswert wäre. Ja, man kann wohl sagen, daß trotz der zahlreichen Arbeiten, die von den Fachgenossen in den letzten Jahren auf diesem Gebiete veröffentlicht worden sind, ein nennenswerter Fortschritt in der angedeuteten Richtung leider nicht zu verzeichnen ist. Es dürfte daher kein müßiges Beginnen sein, einmal den Gründen nachzuforschen, welche diese auffallende Erscheinung herbeigeführt oder wenigstens mitverursacht haben.

Seitdem E. Chevreul[1]) im Anfange des vorigen Jahrhunderts durch seine klassischen Untersuchungen über die tierischen Fette nachgewiesen hatte, daß diese aus den neutralen Glycerinestern der Fettsäuren bestehen, und M. Berthelot[2]) um die Mitte des vorigen Jahrhunderts nicht nur die neutralen Glycerinester, die Triglyceride, sondern auch Mono- und Diglyceride synthetisch darzustellen gelehrt hatte, wurde bis vor etwa 10 Jahren allgemein angenommen, daß die tierischen und pflanzlichen Fette aus den einfachen Triglyceriden der Fettsäuren, vorwiegend aus Tristearin, Tripalmitin, Trioleïn, Trilinoleïn beständen, die in den verschiedenen Fetten in wechselnden Mengen vorhanden seien und neben denen in diesem und jenem Fette sich noch andere analog zusammengesetzte einfache Triglyceride, wie Tributyrin, Tricapronin, Tricaprylin, Tricaprinin etc. vorfänden. Wenn man neue Fette und Öle auf ihre Zusammensetzung untersuchte, so beschränkte man sich im allgemeinen darauf, die Natur der darin vorhandenen Fettsäuren festzustellen und man nahm dann an, daß diese in der Form der einfachen Triglyceride vorlägen. Die Darstellung und die Erkennung der einzelnen Fettsäuren bot aber vielfach so erhebliche Schwierigkeiten, daß, als der praktische Analytiker sich mit der Untersuchung der Fette und Öle beschäftigen mußte, er von vorneherein gezwungen war, von dem Versuche Abstand zu nehmen, alle Bestandteile eines ihm zur Untersuchung vorliegenden Fettes qualitativ festzustellen oder gar quantitativ zu bestimmen. Man begnügte sich zunächst damit, neben einigen qualitativen Reaktionen gewisse physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, spezifisches Gewicht, Refraktion etc. zu bestimmen und verglich die hierfür gefundenen Werte mit

[1]) M. E. Chevreul: Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animal. Paris 1815—1823 bei F. G. Levrault; Neudruck 1889.

[2]) M. Berthelot: Chimie organique fondée sur la synthèse. Paris 1860 bei Mallet-Bacheler. Bd. II, S. 69—70.

denen, welche für bestimmt reine Fette der gleichen Art bis dahin gefunden waren. Einen großen Fortschritt in der technischen Fettanalyse bedeuteten dann die im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts von O. Hehner[1]), J. Koettstorfer[2]), E. Reichert[3]), E. Meißl[4]), R. Wollny[5]), v. Hübl[6]) u. a. aufgefundenen bekannten Verfahren, die sog. „quantitativen Reaktionen". Diese sind gleichsam summarische Ausdrücke für die Menge und gewisse Eigenschaften der Fettsäuren; ihre Verwendbarkeit ist ebenso wie die der soeben erwähnten physikalischen Konstanten an den Vergleich mit den bei bestimmt reinen Fetten und Ölen gefundenen Werten gebunden, deren obere und untere Grenzen man durch mehr oder minder zahlreiche Untersuchungen festgelegt hat. Je umfangreicher diese Untersuchungen im Laufe der Jahre wurden, desto mehr hat man die Grenzen erweitern müssen; damit haben die quantitativen Reaktionen zwar zum Teil immer mehr an Bedeutung verloren, allein sie bilden trotzdem auch heute noch neben einigen Farbenreaktionen das Hauptrüstzeug bei der Analyse der Fette und Öle.

Die zahlreichen Untersuchungen, die in den letzten 20 Jahren, angefangen von den Arbeiten Adolf Mayer's[7]) bis zu den neuesten von M. Siegfeld[8]) und C. Amberger[9]), über den Einfluß des Futters auf die Zusammensetzung des Milchfettes und des Körperfettes der Tiere ausgeführt sind, haben bewiesen, wie außerordentlich groß die natürlichen Schwankungen der „quantitativen Reaktionen" dieser Fette sein können. Insbesondere hat sich, seitdem in der Landwirtschaft die fettreichen Abfälle der Ölsamen eine ausgedehnte Verwendung als Futtermittel finden, immer mehr gezeigt, daß sowohl das Milchfett wie das Körperfett der Tiere infolge dieser Fütterung eine derartige Veränderung ihrer Eigenschaften erfahren können, daß ihre quantitativen Reaktionen mehr oder minder mit denen eines Gemisches normaler Milch- und Körperfette mit den betreffenden Futterfetten übereinstimmen. Man könnte daher zu der Annahme neigen, daß die Futterfette unverändert in das Milch- und Körperfett übergehen; allein dies trifft zweifellos nicht zu, vielmehr berechtigen die Beobachtungen nur zu dem Schlusse, daß die Fettsäuren der Futterfette z. T. in das Milch- und Körperfett übergehen und die bezeichneten Veränderungen in deren Eigenschaften hervorrufen.

Da nun z. B. das Kokosfett einerseits zur Verfälschung der tierischen Speisefette dient und andererseits die Abfälle von der technischen Gewinnung dieses Fettes ein vorzügliches Futtermittel für Milchkühe sind, so ergibt sich hieraus ohne weiteres, daß alle Verfahren zum Nachweise einer Verfälschung von Butter mit Kokosfett, welche auf einer Verschiedenheit der Eigenschaften der Fettsäuren des Kokosfettes und des Butterfettes beruhen, nicht immer einwandfrei zum Ziele führen können, mag man nun die Verseifungszahl des Fettes oder das Molekulargewicht der gesamten oder der unlöslichen Fettsäuren oder deren Refraktion oder endlich eine Mengenbestimmung gewisser Fettsäuren dem Verfahren zugrunde legen.

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1877, **16**, 145.
[2]) Daselbst 1879, **18**, 199.
[3]) Daselbst 1879, **18**, 69.
[4]) Dingler's Polytechnisches Journal 1879, **233**, 229.
[5]) Milch-Ztg. 1887, **16**, 609.
[6]) Dingler's Polytechnisches Journal 1884, **253**, 281.
[7]) Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1888, **35**, 261 und 1892, **41**, 15.
[8]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 514.
[9]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 614.

Wenn wir nunmehr nach den zahlreichen in dieser Richtung angestellten Fütterungsversuchen als erwiesen ansehen müssen, daß bei starker Fettfütterung die Fettsäuren des Futterfettes zum Teil in das Milch- und Körperfett übergehen, so folgt hieraus noch nicht, daß auch die Glyceride des Futterfettes als solche diesen Weg machen. Außer anderem spricht hiergegen der Umstand, daß das Phytosterin des Futterfettes nicht in das Körperfett übergeht, sondern stets und zwar vollständig mit dem Kot aus dem Körper fortgeführt wird; dieses wäre nicht wohl denkbar, wenn ein Teil des Futterfettes unverändert in das Milch- oder Körperfett überginge. In der Phytosterinacetat-Probe liegt daher ein auf physiologischer Grundlage beruhendes Verfahren vor, das zum sicheren Nachweise von Pflanzenfetten in Tierfetten geeignet ist und hinreichende Empfindlichkeit besitzt.

Woran es uns bis jetzt bei der Analyse der Fette hauptsächlich mangelt, das sind zuverlässige Verfahren zur Unterscheidung der tierischen Fette unter sich, z. B. zum Nachweise von Rinds- und Hammeltalg im Schweinefett, von Schweinefett und Oleomargarin in Butter, von Schweinefett in Gänsefett und dergl. An die Lösung dieser Probleme zu denken war zwecklos, solange man annahm, daß die meisten tierischen Fette außer dem Butterfett vorwiegend aus den einfachen Triglyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure beständen, und daß sich die genannten Fette nur durch das wechselnde Mengenverhältnis dieser Glyceride unterschieden.

Seitdem jedoch durch die Untersuchungen der letzten 10 Jahre, angeregt durch die Arbeiten von Heise[1]) über das Vorkommen von Oleodistearin in natürlichen Pflanzenfetten, das Vorkommen der verschiedensten gemischten Glyceride in den Tier- und Pflanzenfetten nicht nur als wahrscheinlich, sondern wohl als erwiesen angesehen werden kann, darf man wieder mit der Möglichkeit rechnen, daß es gelingen wird, auch in der Analyse der Fette einen Schritt weiter zu kommen. Freilich darf man sich nicht verhehlen, daß ein Teil der Untersuchungen über die gemischten Glyceride nicht so einwandfrei angestellt worden ist, daß man bestimmt darauf bauen kann, indes dürfte an der Tatsache des Vorkommens zahlreicher gemischter Glyceride in den natürlichen Fetten, wie schon gesagt, nicht mehr gezweifelt werden können.

Da man einen Fortschritt in der Analyse der Fette in der angedeuteten Richtung nur dann erwarten darf, wenn man die Bestandteile der zu untersuchenden Fette auch wirklich kennt, so haben wir uns an die schon von vorneherein nicht leicht erscheinende Aufgabe herangewagt, einige der für den Nahrungsmittelchemiker wichtigsten Fette und Öle auf die Natur ihrer Glyceride zu untersuchen. Wir haben unsere Untersuchungen am Rinds- und Hammeltag begonnen, weil bei diesen beiden Fetten bis jetzt nur drei Fettsäuren gefunden sind und daher voraussichtlich die Verhältnisse am einfachsten liegen dürften, und zunächst die Frage zu beantworten gesucht, ob im Rinds- und Hammeltage Tristearin vorkommt.

I. Bisherige Untersuchungen über Tristearin und sein Vorkommen im Rinds- und Hammeltalge.

Seitdem E. Chevreul die Natur der tierischen Fette erkannt hatte und M. Berthelot die Glyceride synthetisch darzustellen gelehrt hatte, haben verschiedene Forscher versucht, die Glyceride der natürlichen Fette rein darzustellen; insbesondere hat man sich schon frühzeitig bemüht, Tristearin aus Rinds- und Hammeltalg darzustellen.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1896, 12, 540 und 1897, 13, 302.

M. Berthelot fand für das von ihm durch Erhitzen von Stearinsäure und Glycerin bezw. Monostearin synthetisch dargestellte Tristearin den Schmelzpunkt 71° und den Erstarrungspunkt 55°.

F. Guth[1]) hat Tristearin sowohl durch Erhitzen von α-Distearin mit Stearinsäure als auch nach seinem Verfahren durch 10-stündiges Erhitzen von Tribromhydrin und Natriumstearat auf 170—180° dargestellt. Beide Tristearine krystallisierten aus Äther in prismatischen Säulchen vom Schmelzpunkt 71—71,5°; die Verseifungszahlen waren 188—190 und die Refraktometerzahlen 23—24 bei 75°.

L. T. C. Scheij[2]) stellte Tristearin durch Erhitzen von Glycerin mit einem Überschuß von Stearinsäure im Vakuum dar und reinigte es durch Umkrystallisieren; für das erhaltene Glycerid fand er den Schmelzpunkt 71,6°, die Dichte $D\frac{80°}{4°} = 0{,}8621$ und den Brechungsindex bei 80° zu 1,43987.

Mit der Gewinnung von reinem Tristearin aus Rinds- und Hammelfett haben sich anscheinend P. Duffy, Lecanu und W. Heintz zuerst beschäftigt.

Patrik Duffy[3]) gibt drei Wege an, auf denen die chemische Reinheit der Glyceride ermittelt zu werden pflegt. Diese drei Wege beruhen auf je einer der Voraussetzungen: 1. daß fortgesetzte Krystallisationen keine Änderung im Schmelzpunkte des Fettes hervorbringen; 2. daß der krystallisierte Teil und der in der Mutterlauge gelöst bleibende im Schmelzpunkte gar nicht oder nur sehr wenig voneinander abweichen; 3. daß die bei der Verseifung gebildete Säure ihren Schmelzpunkt nicht ändert. P. Duffy sagt dann weiter: „Durch das erste jener Kennzeichen haben sich die Chemiker bisher bei der Reinigung der Fette leiten lassen, aber obgleich es zum Ziele führt, kann es doch, wenn es nicht sehr vorsichtig angewendet wird, Täuschungen veranlassen und hat dies in der Tat auch getan." Auch P. Duffy kam bei seinen Untersuchungen am Hammeltalg mit diesem ersten Verfahren nicht zum Ziele und wandte sich daher dem zweiten Verfahren zu; aber selbst nach 32 Krystallisationen, anfangs aus dem 10—50-fachen und zum Schlusse aus dem 100-fachen Gewicht der Substanz an Äther, differierte der Rückstand in der Mutterlauge nach Entfernung einer zweiten Partie Krystalle im Schmelzpunkte von der ersten Partie um 2—3°. Die gewonnene Substanz zeigte die Schmelzpunkte[4]) 52,0°, 64,2° und 69,7°; sie lieferte nach der Verseifung eine Säure vom Schmelzpunkt 66,5°; die Ausbeute an Stearin betrug 8 g aus 2 kg Hammeltalg. Aus 2 kg Rindstalg erhielt P. Duffy nach 18 Krystallisationen nur noch 1 g Stearin mit den Schmelzpunkten 51,0°, 63,0° und 67,0°. Der Rückstand in der Mutterlauge hatte nach der Entfernung einer zweiten Partie Krystalle aus ihr noch einen um 2,8° niedrigeren Schmelzpunkt als die erste Partie der Krystalle.

W. Heintz, dem wir so zahlreiche Arbeiten über die Fettsäuren und ihre Salze verdanken, beginnt den zusammenfassenden Bericht[5]) über seine Arbeiten mit den Worten:

---

[1]) Zeitschrift f. Biologie 1903, 44, 78.

[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 1899, 18, 169—210; Chem. Zentrbl. 1899, II, 20—21.

[3]) Quart. Journ. of the Chem. Soc. 5, 197; Journ. f. praktische Chemie 1852, 57, 335.

[4]) P. Duffy führte die Schmelzpunkt-Bestimmung in folgender Weise aus: An dem umgebogenen Ende eines Platindrathes wurde ein Kügelchen der Substanz angeschmolzen und dieses in ein Gefäß mit vorher ausgekochtem Wasser gehängt. Die Temperatur, bei welcher zuerst ein schmaler Ring flüssigen Fettes rings um die Kugel sich zeigte, wurde als Schmelzpunkt angenommen.

[5]) Journ. f. praktische Chemie 1855, 66, 1—51.

„Als ich meine Arbeiten über die tierischen Fette begann, hatte ich gehofft, durch Umkrystallisieren derselben aus der ätherischen Lösung endlich chemisch reine Fette abzuscheiden, wie man nach Lecanu aus dem Hammelfett nach dieser Methode reines Stearin erhalten sollte. Allein diese Hoffnung mußte ich bald aufgeben, ich mußte mich sogar überzeugen, daß das nach Lecanu's Methode gewonnene Stearin immer noch nicht rein ist."

Weiterhin sagt W. Heintz bei der Besprechung des „doppelten" Schmelzpunktes, daß er, „da man aus tierischen Fetten das Stearin nicht in reinem Zustande gewinnen kann", dieses nach dem Verfahren von Berthelot[1]) synthetisch aus Stearinsäure und Glycerin dargestellt und dafür die beiden Schmelzpunkte[2]) 55° und 71,6° gefunden habe. Durch Analyse dieser Substanz wies er nach, daß Tristearin vorlag.

Nach diesen vergeblichen Versuchen, reines Tristearin aus Rinds- und Hammeltalg darzustellen, hat man sich lange Jahre mit dieser Tatsache abgefunden und angenommen, daß trotzdem die Stearinsäure in beiden Fetten in der Form von Tristearin vorhanden sei. Nachdem jedoch durch die Untersuchungen der vorhergehenden Jahre in verschiedenen Pflanzenfetten sog. gemischte Glyceride nachgewiesen waren, hat Willy Hansen[3]) auch eine Untersuchung des Rinds- und Hammeltalges auf solche vorgenommen und aus beiden Fetten bei der wiederholten Krystallisation aus Äther als schwerlöslichstes Glycerid ein solches vom Schmelzpunkt 62,5° erhalten, das er als Distearopalmitin bezeichnet. Er glaubt daher, daß im Hammel- und Rindstalge, oder — wie er sich vorsichtiger ausdrückt — in den von ihm untersuchten Proben Tristearin nicht vorhanden war[4]); er hält es aber für möglich, daß gelegentlich auch Tristearin im Hammeltalg gefunden werden könne, nämlich dann, wenn die Fette vorher stärker erwärmt worden wären oder die Krystallisation aus anderen Lösungsmitteln als Alkohol und Äther erfolge. Denn W. Hansen gibt selbst die Beobachtung an, daß sein bei 62,5° schmelzendes Palmitodistearin beim Umkrystallisieren aus Amylalkohol prachtvoll glänzende, konstant bei 66,8° schmelzende Schuppen von Tristearin geliefert habe, und er nimmt an, daß infolge der hohen Siedehitze des Amylalkohols (138°) sein Palmitodistearin sich in Tristearin und Tripalmitin umgelagert habe. Den von P. Duffy und W. Heintz beobachteten doppelten Schmelzpunkt, den er selbst nicht beobachtet hat[5]), erklärt W. Hansen ebenfalls als eine Folge

[1]) Journ. de Pharm. 24, 259.

[2]) Die Schmelzpunkt-Bestimmung führte W. Heintz in der Weise aus, daß er die Fettsäuren bezw. Fette im Wasserbade verflüssigte und sie schnell in ein sehr feines, möglichst dünnwandiges Kapillarrohr aufsaugte. Das Kapillarrohr wurde an einem Thermometer so aufgehängt, daß es die Kugel desselben unmittelbar berührte, und in einem mit Wasser gefüllten Becherglase langsam erwärmt. In dem Augenblick, wo das Fett in dem Teile der Kapillare, der die Thermometerkugel berührt, vollkommen durchsichtig wird, wird die Temperatur abgelesen.

[3]) Archiv für Hygiene 1902, 42, 1.

[4] Am Schlusse seiner Arbeit bei der Zusammenfassung der Ergebnisse sagt W. Hansen allerdings, daß es ihm gelungen sei, „den Nachweis zu erbringen, daß in tierischen Fetten gemischte Glyceride vorkommen, daß es hingegen nicht wahrscheinlich erscheine, daß reines Tristearin in der Regel in denselben vorhanden sei, daß letzteres vielmehr, wo es aus tierischen Fetten gewonnen würde, ein Kunstprodukt sei, entstanden durch Umlagerung gemischter Triglyceride".

[5]) W. Hansen hat den doppelten Schmelzpunkt offenbar aus dem Grunde nicht beobachtet, weil er immer nur die aus Lösung (Äther, Amylalkohol etc.) krystallisierten Glyceride zur Bestimmung des Schmelzpunktes verwendete.

stattgehabter Umlagerungen und er bezweifelt, daß die genannten beiden Forscher überhaupt reines Tristearin in Händen gehabt haben.

Hans Kreis und August Hafner[1]), die sich zuletzt mit der Untersuchung der im Rinds- und Hammeltalg vorkommenden Glyceride beschäftigt haben, fanden darin als in Äther unlöslichstes Glycerid ein Palmitodistearin, das sie durch zwanzigmaliges Umkrystallisieren darstellten und für das sie die Schmelzpunkte 52° und 63° fanden. Sie bestimmten ihre Schmelzpunkte in der Weise, daß sie die Substanz auf einem Uhrglase bei gelinder Wärme schmolzen, sie in ein beiderseits offenes Kapillarrohr aufsaugten und in dem Apparate von Anschütz und Schulz unter Verwendung eines Normal-Thermometers von Graebe-Anschütz erwärmten. Über ihre Stellung zur Frage des Vorkommens von Tristearin im Rinds- und Hammeltalge machen H. Kreis und A. Hafner keine Angaben; sie scheinen also anzunehmen, daß solches darin nicht vorhanden ist, obwohl dies doch durch die obigen Untersuchungen von P. Duffy sehr wahrscheinlich gemacht war.

Gerade die beachtenswerten Ergebnisse der Untersuchungen von H. Kreis und A. Hafner waren es, die vor nunmehr zwei Jahren die Veranlassung waren, daß wir uns mit den natürlich vorkommenden Glyceriden näher beschäftigten. Bevor wir die Ergebnisse des ersten Teiles dieser Untersuchungen mitteilen, wollen wir zunächst die Frage des sog. „doppelten" Schmelzpunktes der Glyceride sowie die von uns angewendeten Untersuchungsverfahren kurz besprechen.

II. Über Schmelzpunktbestimmungen bei Glyceriden und deren „doppelten" Schmelzpunkt.

W. Heintz hat bei seinen Untersuchungen über die Fette zuerst die Beobachtung gemacht, daß, wenn man aus Talg dargestelltes, noch nicht reines Stearin in ein Kapillarrohr einschließt, das Stearin schon bei einer Temperatur von 51—52° vollkommen durchsichtig wird, sich dann beim weiteren Erhitzen aber wieder trübt und endlich nochmals durchsichtig wird. Er hat dann später[2]), „da man — seiner Ansicht nach — aus tierischen Fetten das Stearin nicht in reinem Zustande gewinnen kann", es synthetisch nach dem Verfahren von Berthelot aus reiner Stearinsäure dargestellt. W. Heintz fand nun, daß auch das so gewonnene reine Stearin zwei Schmelzpunkte besaß, von denen der eine bei 55° und der andere bei 71,6° lag. P. Duffy[3]) fand die erste Beobachtung von W. Heintz bestätigt und er nahm zu ihrer Erklärung an, daß sie die Folge der Bildung verschiedener isomerer Modifikationen des Stearins sei. Nach W. Heintz, der diese Erklärung von P. Duffy für zutreffend hält, entsteht die bei 71,6° schmelzende Modifikation des Stearins dann, wenn man es längere Zeit bis etwa 60° erhitzt; diese Modifikation geht durch Erhitzung über 71,6° in die bei 55° schmelzende über.

Diese Ansicht von der Existenz zweier Modifikationen des Stearins ist lange Zeit allgemein angenommen worden. In neuerer Zeit ist sie aber von Willy Hansen[4]) und Ferd. Guth[5]) bekämpft worden, die beide betonen, daß das Tristearin ein

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 641; vergl. ferner: August Hafner: Über natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride. Inaugural-Dissertation Basel 1904, 76 Seiten.

[2]) Journal für praktische Chemie 1855, 66, 1—51.

[3]) Quart. Journ. of the Chem. Soc. 5, 197; Journal f. praktische Chemie 1852, 57, 335.

[4]) Archiv f. Hygiene 1902, 42, 1—15.

[5]) Zeitschr. f. Biologie 1903, 44, 78—110.

normaler Ester nur einer Fettsäure sei, von dem man sich zwei verschiedene Modifikationen nicht denken könne. W. Hansen fand bei den von ihm aus Rinds- und Hammeltalg gewonnenen Glyceriden überhaupt keinen doppelten Schmelzpunkt und er will die Beobachtungen von W. Heintz und P. Duffy so erklären, daß diese keine reinen einfachen Glyceride in Händen gehabt hätten, sondern gemischte Glyceride aus Stearinsäure und Palmitinsäure, etwa Palmitodistearin oder Dipalmitostearin, die zuerst als solche schmelzen und sich dann unter Bildung des schwerer schmelzenden Tristearins umlagern sollen, das bei 55° noch auskrystallisieren könne, um von neuem bei höherer Temperatur (71,6°) zu schmelzen. W. Hansen glaubt für diese seine Annahme eine Stütze in der von ihm gemachten Beobachtung zu finden, daß sein angeblich reines Distearopalmitin vom Schmelzpunkte 62,5° beim Umkrystallisieren aus Amylalkohol bei Siedehitze (138°) plötzlich den Schmelzpunkt 66,8° zeigte; er nimmt an, daß sein Palmitodistearin unter Abscheidung von Tristearin zersetzt sei. F. Guth hat dann ein Jahr später diese Ansicht von W. Hansen schon als unhaltbar erklärt und auch bei der Nachuntersuchung des von diesem dargestellten angeblichen Tristearins erkannt, daß es ebenfalls einen doppelten Schmelzpunkt zeigte. Die Beobachtung Hansen's, daß seine Glyceride nur einen Schmelzpunkt zeigten, beruht, wie schon oben [1]) hervorgehoben wurde, offenbar darauf, daß er nur die aus Lösungsmitteln krystallisierten Glyceride untersucht hat, die in der Tat nur einen Schmelzpunkt zeigen, und nicht auch die durch schnelles Abkühlen der geschmolzenen Krystalle erhaltene Substanz, welche allein den sog. doppelten Schmelzpunkt zeigt. F. Guth nimmt an, daß die geschmolzenen und rasch erstarrten Glyceride noch nicht in den krystallinischen Zustand übergegangen seien und daß sie sich ähnlich verhalten, wie unter 0° abgekühltes flüssig gebliebenes Wasser oder eine übersättigte Glaubersalzlösung. Daß diese Ansicht richtig sei, beweise die Beobachtung, daß im Augenblicke des sog. ersten Schmelzens (55° bei reinem Tristearin) Wärme frei werde, und diese Wärme sei bei geringen Substanzmengen, also z. B. auch in engen Kapillarröhrchen hinreichend, um die Substanz zum Schmelzen zu bringen. H. Kreis und W. Hafner [2]) bestätigen die Angabe von F. Guth und halten die von ihm gegebene Erklärung für zutreffend; sie heben aber mit Recht die auffallende Tatsache hervor, daß das erste Schmelzen der Substanz immer bei der gleichen Temperatur eintrete.

Wir können zunächst die tatsächlichen Beobachtungen der vorgenannten Forscher — mit Ausnahme derer von W. Hansen — über die Erscheinungen beim Schmelzen der Glyceride durchaus bestätigen, dagegen erscheint die Erklärungsweise von F. Guth und der Vergleich mit unterkühltem Wasser oder einer übersättigten Glaubersalzlösung doch weniger zutreffend, als die Erklärungsweise von W. Heintz, der das Vorhandensein von zwei verschiedenen Modifikationen der Glyceride annimmt. In dieser Annahme liegt durchaus nichts Unwahrscheinliches oder gar Unmögliches, wie W. Hansen und F. Guth behauptet haben, nur darf man natürlich nicht mit ihnen an zwei chemisch verschiedene Modifikationen denken. Es handelt sich hier offenbar um zwei physikalisch verschiedene Modifikationen der Glyceride, um physikalische Isomorphie oder Dimorphie, wie sie bei vielen Substanzen vorkommt und insbesondere beim Schwefel, Benzophenon, bei der Kieselsäure (Opal und Quarz) etc. eingehend beschrieben sind. Von den beiden Modifikationen der

[1]) Vergl. Anmerkung [5]) S. 94.

[2]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 649.

Glyceride ist die aus Lösungsmitteln krystallisierte eine stabile, dagegen die beim schnellen Abkühlen aus Schmelzfluß entstandene eine labile Modifikation und diese geht bei dem sog. ersten Schmelzpunkte, also z. B. beim Tristearin bei 55°, in die stabile Modifikation über; dieselbe Umlagerung der labilen in die stabile Modifikation findet auch allmählich bei Zimmertemperatur statt und ferner entsteht die labile Form aus Schmelzfluß überhaupt nicht, wenn man die geschmolzene Substanz sehr langsam abkühlt. Der sog. „erste Schmelzpunkt" ist also der „Umwandlungspunkt" der labilen Modifikation der Glyceride in die stabile.

Die Fettsäuren verhalten sich bekanntlich beim Schmelzen wesentlich anders wie die Glyceride; sie zeigen, aus Lösungsmitteln krystallisiert und aus Schmelzfluß erstarrt, nur einen und zwar den gleichen Schmelzpunkt, und diese Eigenschaft besitzen nicht nur die reinen Fettsäuren, sondern auch die Gemische mehrerer Fettsäuren.

III. Untersuchungsverfahren.

Zur Darstellung reiner Glyceride aus den natürlichen Fetten und Ölen kommen vorwiegend zwei Verfahren in Betracht, die Krystallisation aus geeigneten Lösungsmitteln und die Destillation im Vakuum. Das letztere Verfahren ist zwar neuerdings von F. Krafft[1]) mit Erfolg zur Darstellung von Trilaurin aus Lorbeeröl und von Trimyristin aus Muskatbutter angewendet worden, allein es scheint bei den Glyceriden der Fettsäuren mit 14 Kohlenstoffatomen seine Grenze erreicht zu haben; wenigstens gelang es F. Krafft nicht, aus Japantalg das Tripalmitin nach diesem Verfahren zu gewinnen. Es blieb daher für die Darstellung des Tristearins aus Rinds- und Hammeltalg die Krystallisation aus Lösungsmitteln als das allein brauchbare Verfahren übrig. Die beiden beim Krystallisieren aus Lösungsmitteln hauptsächlich in Frage kommenden Ausführungsweisen sind das einfache Umkrystallisieren und die fraktionierte Krystallisation. Wir haben bei unseren Untersuchungen in der Regel zunächst eine ein- oder mehrmalige fraktionierte Krystallisation vorgenommen und dann die einzelnen Fraktionen umkrystallisiert. Bei jeder Krystallisation wurde der Schmelzpunkt der Krystalle und der in die Mutterlaugen übergegangenen Glyceride bestimmt, und zwar bei beiden sowohl der aus Lösung krystallisierten wie der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride. Zu diesem Zwecke wurden von den Mutterlaugen einige Kubikcentimeter auf ein Uhrglas gegeben, das Lösungsmittel wurde bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen und von den so erhaltenen krystallisierten Glyceriden wurde der Schmelzpunkt bestimmt.

Da die Art der Ausführung der Schmelzpunktbestimmungen oft von wesentlichem Einfluß auf das Ergebnis ist, so sei hier zunächst kurz beschrieben, in welcher Weise wir bei den Schmelzpunktbestimmungen vorgegangen sind.

Was zunächst die Herstellung der Schmelzröhrchen, die Einbringung der Substanz in diese, die Art der Erwärmung u. s. w. betrifft, so erfolgte diese genau in der bereits früher[2]) eingehend beschriebenen Weise und zwar ist als Schmelzpunkt stets diejenige Temperatur angegeben, bei der das Fettsäulchen vollkommen klar war.

Sämtliche Schmelzpunktbestimmungen wurden mit einem und demselben Hugershoff'schen Normalthermometer ausgeführt, das bis zum Teilstriche — 20° in die als Heizflüssigkeit verwendete konz. Schwefelsäure eintauchte.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1903, 36, 4339.

[2]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 82.

Bei dieser Anordnung ergeben sich für die korrigierten Schmelzpunkte im Vergleich zu den beobachteten folgende Beziehungen [1]):

Beobachteter Schmelzpunkt	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°
Korrektur	0	0,04	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Korrigierter Schmelzpunkt	30°	35,04	40,08	45,1	50,15	55,2	60,3	65,4	70,5	75,6	80,7

Alle in dieser Abhandlung angegebenen Schmelzpunkte sind, soweit sie nicht ausdrücklich als korrigierte bezeichnet sind, unkorrigierte Schmelzpunkte.

In die Schmelzröhrchen wurde stets die aus Lösungsmitteln krystallisierte Substanz hineingebracht und zunächst der Schmelzpunkt dieser Substanz bestimmt. Nachdem sie geschmolzen war, wurde das Thermometer mit den anhängenden Schmelzröhrchen aus dem Schwefelsäurebade herausgenommen und sofort kurze Zeit — etwa 10 Sekunden — in Wasser von etwa 15° eingetaucht. Darauf wurde das Thermometer in ein anderes auf Zimmertemperatur befindliches Schwefelsäurebad gebracht und dieses nun sofort wieder erwärmt. Sobald die Temperatur der Schwefelsäure den zu erwartenden Umwandlungspunkt bis auf einige Grade erreicht hatte, wurde die Heizflamme entfernt und nunmehr unter ständigem Umrühren der Schwefelsäure die Temperatur beobachtet, bei der die Substanz in den Schmelzröhrchen durchscheinend oder vollkommen durchsichtig wurde. Diese Temperatur wurde als Umwandlungspunkt [2]) vermerkt.

Beim weiteren Steigen der Temperatur des Schwefelsäurebades wurde dann die Substanz mehr und mehr trübe und allmählich wieder vollkommen undurchsichtig. Infolge der vorherigen Entfernung der Heizflamme stieg die Temperatur nur noch um etwa 5° über den Umwandlungspunkt und fing dann allmählich wieder an zu sinken. Nachdem sie in einer Zeit von etwa 5—10 Minuten wieder bis ungefähr auf den Umwandlungspunkt gesunken [3]) war, wurde das Schwefelsäurebad von neuem unter beständigem Umrühren erhitzt und nunmehr die Temperatur beobachtet, bei welcher die Substanz endgültig schmolz, d. h. vollkommen klar und flüssig wurde; dieser Punkt ist als Schmelzpunkt der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride angegeben. Die bei dieser Ausführung der Schmelzpunktbestimmungen zu beobachtenden Veränderungen [4]) der Substanz in den Schmelzröhrchen sind durch die auf S. 99 vergrößert dargestellten Längsschnitte wiedergegeben; die unter den Buchstaben a bis g angegebenen Zahlen bedeuten die Temperaturen, bei denen die betr. Zustände beim Tristearin beobachtet wurden.

Die Schmelze der aus Lösung krystallisierten Glyceride zieht sich beim schnellen Eintauchen in das kalte Wasser stark zusammen und zeigt dann die Form a. Das Fettsäulchen haftet meist nur mit den Rändern der beiden Enden [5]), welche letzteren infolge der starken Zusammenziehung meist trichterförmige Einstülpungen zeigen, an den Glaswandungen; der ganze übrige Teil des Fettsäulchens hat sich infolge der starken

[1]) Über die Berechnung der Korrekturen vergl. diese Zeitschrift 1901, 4, 1071.

[2]) Der Umwandlungspunkt ist in den nachfolgenden Tabellen stets in Klammern ( ) vor den Schmelzpunkt der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride gesetzt.

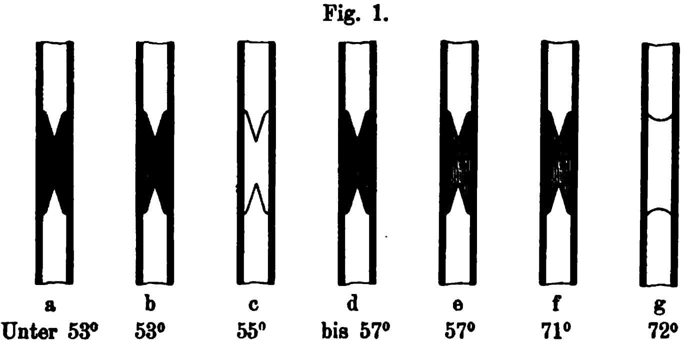
[3]) Ein noch tieferes Sinken der Temperatur ist ebenfalls ohne Einfluß auf die Bestimmung des Schmelzpunktes.

[4]) Diese Veränderungen lassen sich z. T. nicht mit freiem Auge, sondern am besten mittels einer großen Leselupe beobachten.

[5]) Mitunter haftet das Fettsäulchen auch nur an dem einen Ende oder an irgend einer anderen Stelle fest an den Glaswandungen des Röhrchens; in solchen Fällen fehlen natürlich die trichterformigen Einstülpungen an dem anderen bezw. an beiden Enden des Fettsäulchens.

Zusammenziehung von den Glaswandungen losgelöst[1]). Man erkennt dies deutlich an den Reflexerscheinungen an der Innenwand des Glasröhrchens. Beim Erwärmen des Röhrchens kann man darauf beobachten, daß sich das Fettsäulchen kurz vor dem Umwandlungspunkte in die Breite ausdehnt und den ganzen Raum des Röhrchens ausfüllt, wobei dann gleichzeitig die Reflexerscheinungen an der Innenwandung des Glasröhrchens verschwinden (Form b). Bei dem nun folgenden Umwandlungspunkte, d. h. also bei der Umwandlung der labilen Form in die stabile Form, wird das Fettsäulchen, wenn man nicht zu langsam erbitzt, meist vollständig klar; erhitzt man aber sehr langsam, so tritt nur eine von außen allmählich fortschreitende, mehr oder minder deutliche Aufhellung des Fettsäulchens ein. Auffallend ist, daß selbst dann, wenn das Fettsäulchen bei dieser Umwandlung vollkommen klar wird und auch einige Sekunden vollkommen klar bleibt, dennoch die trichterförmigen Einstülpungen an den beiden Enden des Fettsäulchens bestehen bleiben (Form c); hieraus kann man den Schluß ziehen, daß die Substanz bei diesem Umwandlungspunkte nicht alle Eigenschaften eines geschmolzenen Körpers besitzt; denn ein solcher würde an den beiden Enden des Flüssigkeitssäulchens die für in Kapillarröhrchen befindliche Flüssigkeiten normale Meniskusform zeigen, wie sie auch bei den Glyceriden

Fig. 1.



nach dem eigentlichen Schmelzen (Form g) auftritt. Erhitzt man nach der Umwandlung — am besten nach zeitweiliger Entfernung der Heizflamme — langsam weiter, so wird das Fettsäulchen sehr bald wieder trübe (Form d), zieht sich darauf wieder stark zusammen (Form e), um kurz vor dem Schmelzen sich wieder auszudehnen (Form f). Sobald nun die Substanz vollkommen geschmolzen ist, tritt sofort die normale Meniskusbildung an den Enden des Fettsäulchens auf (Form g).

Diese Erscheinungen bei den Schmelzpunktbestimmungen zeigen anscheinend fast alle Glyceride; wenigstens haben wir sie bei unseren Untersuchungen stets beobachtet, wenn die Ausführung der Schmelzpunktbestimmungen genau in der angegebenen Weise erfolgte. Erhitzt man dagegen die schon einmal geschmolzen gewesene und wieder abgekühlte Substanz sehr schnell, so kann es bei Glyceriden, deren Umwandlungspunkt und Schmelzpunkt sehr nahe zusammenliegen, vorkommen, daß die

[1]) Ähnliche Erscheinungen haben kürzlich K. Beck und K. Ebbinghaus (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1906, **39**, 3870) beschrieben; sie benutzen dieselben zur Bestimmung der Umwandlungspunkte von Körpern, die im festen Zustande in verschiedenen Modifikationen vorkommen. Auch das von den genannten Autoren erwähnte bei diesen Umwandlungen eintretende Knacken und Knistern tritt bei den Glyceriden der gesättigten Fettsäuren mit besonderer Heftigkeit auf, wenn man im Becherglase oder in der Schale die geschmolzenen Glyceride bei Zimmertemperatur erstarren läßt. Außer der Loslösung von den Wandungen der Gefäße beobachtet man hierbei auch noch die Entstehung von Sprüngen in der erstarrten Masse.

Substanz nach der Umwandlung überhaupt nicht wieder erstarrt und dann natürlich auch alsbald die normale Meniskusbildung zeigt; jedenfalls wird aber bei derartig schnellem Erhitzen, wenn das Glycerid nach der Umwandlung nicht wieder vollkommen erstarrt, der Schmelzpunkt meist stark heruntergedrückt. Der Schmelzpunkt der aus Schmelzfluß wieder erstarrten Glyceride ist überhaupt, namentlich aber bei Gemischen mehrerer Glyceride, von mancherlei Umständen abhängig. Während er bei vollkommen reinen Glyceriden — bei einfachen wie bei gemischten — mehr oder weniger mit dem Schmelzpunkte der aus Lösung krystallisierten Substanz zusammenfällt, liegt er bei nicht reinen Glyceriden meist beträchtlich, oft sogar 3—4° niedriger als dieser. Ferner tritt die bekannte Erscheinung, daß der Schmelzpunkt eines Körpers durch Beimischung eines anderen mehr oder minder stark heruntergedrückt wird und sogar unter den Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden der beiden Körper sinken kann, bei den aus Schmelzfluß wieder erstarrten Glyceriden viel stärker auf, als bei den aus Lösung krystallisierten Glyceriden; andererseits aber ist der Schmelzpunkt der letzteren wieder insofern empfindlicher wie der der ersteren, als er durch Veränderungen in der Zusammensetzung einer Mischung von mehreren Glyceriden viel stärker in seiner Höhe beeinflußt wird.

Ein Beispiel möge dies erläutern. In der Tabelle X, S. 114, steigt von der 4. bis zur 10. Krystallisation bei den Krystallen der Schmelzpunkt der aus Lösung krystallisierten Glyceride von 60,6 auf 63,5°, also um 2,9°, während der Schmelzpunkt der aus Schmelzfluß erstarrten gleichen Glyceride von 58,8° auf 60,0°, also nur um 1,2°, steigt; ebenso steigt in derselben Tabelle von der 12. bis zur 17. Fraktion der Schmelzpunkt der aus Lösung krystallisierten Glyceride von 64,2° auf 66,1°, also um 1,9°, während die aus Schmelzfluß erstarrten gleichen Glyceride nur eine Erhöhung des Schmelzpunktes von 61,5—62,2°, also um 0,7°, aufzuweisen haben.

In einigen Fällen wurde auch die Beobachtung gemacht, daß der Schmelzpunkt der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride nicht einheitlich war, indem die Substanz zunächst bis auf eine bestehen bleibende mehr oder minder deutliche Trübung schmolz, welche letztere erst nach einer weiteren Erhöhung der Temperatur um mehrere Grade verschwand. Es waren dies, wie z. B. bei den Krystallen der Krystallisationen Nr. 5, 6, 8 und 9 der Tabelle IX, meist Fälle, in denen ein noch verunreinigtes Tristearin vorlag. Hier scheint beim Schmelzen der Verunreinigung ein Teil des Tristearins nicht sofort mit zu schmelzen bezw. gelöst zu werden, sondern es bedarf anscheinend erst einer weiteren Erhöhung der Temperatur, ehe diese Lösung erfolgt.

Aus allen diesen Gründen muß daher der Schmelzpunkt der aus Lösung krystallisierten Glyceride als der maßgebende angesehen werden; daneben behält jedoch die gleichzeitige Bestimmung des Schmelzpunktes der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride insofern ihre große Bedeutung, als aus dem Verhältnis beider Schmelzpunkte zu einander — wenigstens bei den Glyceriden der gesättigten Fettsäuren — meist Schlüsse auf die Reinheit der Glyceride gezogen werden können. Sind die Glyceride rein, so fallen beide Schmelzpunkte zusammen oder liegen doch nahe zusammen; liegt dagegen der Schmelzpunkt der aus Lösung krystallisierten Glyceride beträchtlich höher als der der gleichen aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride, so deutet dies auf noch nicht vollkommene Reinheit der betreffenden Glyceride hin. Voraussetzung ist jedoch dabei, daß bei der Schmelzpunktbestimmung der erstarrten Glyceride genau in der oben S. 98 angegebenen Weise verfahren wird oder daß die geschmolzenen und wieder erstarrten Glyceride vor der abermaligen Schmelzpunktbestimmung mehrere Tage bei Zimmertemperatur gehalten werden, damit während dieser Zeit die labile Modifikation wieder vollständig in die stabile übergehen kann.

Was nun den Wert der Schmelzpunkt-Bestimmungen hinsichtlich der Beurteilung der Reinheit der Glyceride betrifft, so ist ja die Übereinstimmung der Schmelzpunkte zweier Körper in der organischen Chemie eine Grundbedingung für die Berechtigung der Annahme ihrer Identität. Ferner darf ein Körper, wenn er rein sein soll, durch weiteres Umkrystalilsieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich ändern. Umgekehrt aber ist man nicht ohne weiteres berechtigt, einen Körper, der bei mehrmaligem Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich ändert, als rein anzusehen. Letzteres gilt namentlich für die Trennung der natürlichen Fettsäureglyceride; die Schmelzpunkte dieser Körper liegen zum Teil so nahe zusammen und ihre Löslichkeitsverhältnisse sind so ähnlich, daß, wenn beim jedesmaligen Umkrystallisieren nicht große Substanzmengen in die Mutterlauge übergehen, sondern der weitaus größte Teil der umzukrystallisierenden Substanz bei der jedesmal folgenden Krystallisation wieder ausgeschieden wird, der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle bei drei- bis viermaligem Umkrystallisieren der gleiche bleiben kann, ohne daß ein einheitlicher Körper vorliegt.

Unter diesen Umständen gibt bei der Reindarstellung der Glyceride aus natürlichen Fetten nur der Vergleich der Schmelzpunkte der ausgeschiedenen Krystalle mit denen der durch Verdunsten der Mutterlauge erhaltenen Krystallen einen Anhaltspunkt für die Reinheit bezw. Einheitlichkeit eines Körpers und zwar auch nur dann, wenn man das Umkrystallisieren so einrichtet, daß das eine Mal der weitaus größte Teil des gelösten Körpers wieder ausgeschieden wird und das andere Mal der weitaus größte Teil des gelösten Körpers in der Mutterlauge verbleibt. Nur wenn bei diesem Verfahren sowohl die im ersten Falle in die Mutterlauge übergegangenen geringen Substanzmengen wie die im zweiten Falle ausgeschiedenen geringen Mengen der Krystalle den gleichen oder doch nahezu den gleichen Schmelzpunkt mit dem umkrystallisierten Körper zeigen, ist man berechtigt, die Einheitlichkeit des Körpers anzunehmen.

Noch zuverlässiger kann man sich von der Einheitlichkeit eines Glycerides überzeugen, wenn man die Substanz in der Weise umkrystallisiert, daß man nur soviel Lösungsmittel und so niedrige Temperaturen anwendet, daß der weitaus größte Teil der Substanz wieder ausgeschieden wird, und dieses Umkrystallisieren solange fortsetzt, bis nach etwa 20—30-maliger Wiederholung desselben sich keine Krystalle mehr ausscheiden. Findet man hierbei für die in den einzelnen Mutterlaugen gelösten Glyceride und die jedesmal erhaltenen Krystalle die gleichen Schmelzpunkte, so ist man zu der Annahme berechtigt, daß ein einheitliches Glycerid vorliegt.

Für die in dieser Weise durchgeführte Aufteilung einer Substanz möchten wir die Bezeichnung „Fraktionierte Lösung" vorschlagen; wir haben diese bei der Untersuchung des Hammeltalges (vergl. die Tabellen IX und X, S. 113 u. 114) durchgeführt.

Zur Erkennung der Natur der in ihren Schmelzpunkten einheitlichen Glyceride wurden dann die Verseifungszahl, die Säurezahl bezw. das Molekulargewicht der abgeschiedenen Fettsäuren sowie deren Schmelzpunkt nach den üblichen Verfahren bestimmt.

IV. Untersuchung von Rindstalg, Rindspresstalg und Hammeltalg auf ihren Gehalt an Tristearin.

1. Untersuchung von Rindstalg.

Als wir unsere Untersuchungen des Rindstalges begannen, beabsichtigten wir zunächst, die Angaben von W. Hansen sowie von H. Kreis und A. Hafner über das Vorkommen gemischter Glyceride in diesem Fette nachzuprüfen. Zu dem Zwecke

stellten wir das Ausgangsfett selbst aus dem Nierenfett des Rindes dar. Das Nierenfett wurde zerschnitten und im Wasserdampftrockenschranke ausgeschmolzen und filtriert. Die Untersuchung des so erhaltenen Fettes lieferte folgende Ergebnisse:

Refraktometerzahl bei 50°	Verseifungszahl	Jodzahl (nach Wijs)
41,0	195,5	37,2

Zwecks Darstellung der Glyceride verfuhren wir, wie folgt:

I. 250 g Rindstalg wurden in 750 ccm Äther gelöst und im bedeckten Becherglase drei Tage lang bei Zimmertemperatur (15—20°) der Krystallisation überlassen. Die starke krystallinische, aus Büscheln von Nadeln bestehende Abscheidung wurde abfiltriert und dabei wurden 63,8 g Krystalle erhalten; die Untersuchung dieser Krystalle und der in der Mutterlauge gelösten Glyceride lieferte folgende Ergebnisse:

	Schmelzpunkt	Refraktometerzahl bei 50°	Jodzahl (nach Wijs)
Krystalle	59,5°	39,0	27,4
Glyceride der Mutterlauge	—	42,4	45,1

Die Krystalle sollten nunmehr zur Darstellung des Palmitodistearins nach dem von H. Kreis und A. Hafner angewendeten Verfahren so oft aus Äther umkrystallisiert werden, bis ihr Schmelzpunkt konstant blieb; gleichzeitig beabsichtigten wir aber auch die Krystallisation so lange fortzusetzen, bis auch die in der Mutterlauge gelösten Glyceride annähernd den gleichen Schmelzpunkt zeigten, wie die Krystalle. Hierbei erhielten wir folgende Ergebnisse:

Tabelle I.

No. der Krystallisation	Menge des Äthers	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride		Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C		° C	° C	
1	600	18—20	4	62,2	(—)	60,5	—	(—)	—
2	400	15—18	14	63,5	(—)	61,5	—	(—)	—
3	250	etwa 15	2	64,5	(—)	61,5	—	(—)	—
4	„	„ 20	3	65,5	(—)	62,2	—	(—)	—
5	„	18—20	1	66,0	(—)	62,5	—	(—)	—
6	300	15—18	15	66,5	(53,0)	63,0	61,0	(50,0)	59,8
7	500	15—20	24	67,2	(53,5)	63,3—66,2[1])	—	(—)	—
8	250	—	—	68,2	(53,5)	63,5—67,5[1])	62,0	(—)	60,5
9	„	15—18	14	68,5	(—)	68,0	—	(—)	—
10	„	—	—	68,9	(54,0)	68,3	—	(—)	—
11	400	19—20	4	69,6	(—)	69,0	63,5	(52,0)	62,2
12	500	15—20	15	70,1	(54,5)	70,0	63,0	(—)	62,3
13	400	15—20	4 ½	70,7	(55,0)	70,3	65,0	(—)	62,5
14	„	15—20	14	70,7	(—)	70,7	66,5	(53,3)	62,5
15[2])	200	15	3	71,0	(55,0)	71,0	—	(—)	—
16	300	15—20	14	71,2	(55,0)	71,0	67,5	(53,0)	63,0
17	750	16	3	71,6	(55,0)	71,4	70,0	(54,5)	69,5
18	1000	13—15	15	71,6	(—)	71,6	—	(—)	—
19	500	15	2	71,8	(55,0)	71,7	70,0	(55,0)	69,5
20	100	15—20	4	72,1	(55,0)	71,7	70,0	(—)	69,0

[1]) Die Substanz schmolz bei der ersteren der beiden angegebenen Temperaturen bis auf eine mehr oder minder starke Trübung, die erst bei der angegebenen höheren Temperatur vollständig verschwand.

[2]) Die Menge der bei dieser Krystallisation erhaltenen Krystalle betrug nur noch 3,2 g.

Die Menge der bei der letzten Krystallisation übrig gebliebenen Krystalle vom Schmelzpunkt 72,1° betrug 2,0 g = 0,80%. Wenngleich der Schmelzpunkt der in der Mutterlauge gelösten Glyceride (Schmelzpunkt 70°) den der Krystalle noch nicht erreicht hatte, so wurde dennoch von einem weiteren Umkrystallisieren derselben abgesehen, um eine Untersuchung der Krystalle, deren Schmelzpunkt dem des Tristearins entsprach, auf ihre Zusammensetzung vornehmen zu können.

Die Bestimmung der Verseifungszahl ergab:

	Angewandte Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl gefunden		Verseifungszahl Berechnet für Tristearin
I.	1,2580 g	0,23612 g	187,7	Mittel	
II.	0,6895 „	0,13006 „	188,6	188,2	189,1

Die Untersuchung der nach der Entfernung des Alkohols durch Zersetzen mit Salzsäure abgeschiedenen Fettsäuren ergab den Schmelzpunkt 68,5°.

1,1725 g der Fettsäuren wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und aus dieser Lösung wurden durch fraktionierte Krystallisation 4 Krystall-Fraktionen von folgenden Schmelzpunkten erhalten:

Fraktion:		I	II	III	IV	Im Ganzen
Menge der Fraktionen	g	0,7620	0,2020	0,0995	0,0640	1,1275 g
	= %	65,0	17,2	8,5	5,5	96,2 %
Schmelzpunkt		69,5°	69,2°	69,0°	68,0°	—

Hiernach wurden aus den Fettsäuren 90,7% reine Stearinsäure vom Schmelzpunkt 69,0—69,5° gewonnen. Der vorliegende Körper bestand demnach aus fast reinem Tristearin; die geringe Abweichung der gefundenen Verseifungszahl von der für Tristearin berechneten dürfte auf die angewendeten geringen Substanzmengen zurückzuführen und daher nicht von besonderer Bedeutung sein.

II. Nachdem nunmehr das Vorkommen von Tristearin im Rindstalg nachgewiesen war, beabsichtigten wir aus den Mutterlaugen vom Tristearin das von W. Hansen sowie von H. Kreis und A. Hafner darin gefundene Palmitodistearin darzustellen. Zu dem Zwecke vereinigten wir die vorher erhaltenen Mutterlaugen wieder und teilten sie zunächst durch fraktionierte Krystallisation in folgender Weise in 3 Teile:

Die vom Lösungsmittel befreiten Glyceride, die, aus Schmelzfluß erstarrt, den Schmelzpunkt 58° zeigten, wurden in der 6-fachen Menge eines Gemisches aus 2 Tln. Chloroform + 1 Tl. Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur der Krystallisation überlassen. Die innerhalb einer Stunde entstandene Ausscheidung im Gewichte von 3,9 g hatte, aus Lösung krystallisiert, den Schmelzpunkt 63,0° und, aus Schmelzfluß erstarrt, 61,0°. Darauf wurde zur Mutterlauge soviel Alkohol gegeben, daß das Verhältnis von 1 Tl. Alkohol auf 1 Tl. Chloroform vorlag. Aus dieser Lösung trat nach 3-stündigem Stehen bei 17—18° eine starke Ausscheidung ein, deren Menge 13,0 g betrug und die, aus Lösung krystallisiert, den Schmelzpunkt 60,5° und, aus Schmelzfluß erstarrt, den Schmelzpunkt 59,5° zeigte. In dieser Fraktion glaubten wir das gesuchte Palmitodistearin finden zu können. Wir krystallisierten sie daher aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol um und erhielten dabei folgende Ergebnisse:

Tabelle II.

No. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C	° C	° C
	1 Tl. Chloroform + 2 Tle. Alkohol						
1	150	17–18	--	61,0	(–) 60,0	53,0	(—) 52,8
2	180	17–18	3	60,8	(—) 60,0	57,5	(—) 56,0
3	150	17–18	2	60,5	(—) 60,3	57,0	(–) 57,1
4	180	17–18	15	60,6	(—) 60,3	—[2]	(—) 57,0
5	150	18–19	3	61,5	(—) 60,5	—	(—) 57,8
6	170	18–19	4	62,0	(51,0) 60,5	—	(–) 58,0
7[1]	180	15–16	14½	62,0	(51,0) 60,5	—	(—) 57,5
8	200	16–17	17	62,2	(51,0) 60,5	—	(—) 58,0
	1 Tl. Chloroform + 1 Tl. Alkohol						
9	200	15–16	1	62,8	(—) 60,8	—	(49,0) 58,0
10	"	14–15	15	62,8	(—) 61,5	—	(50,5) 59,5
11[1]	"	—	6	64,0	(—) 62,0	—	(–) 59,0
	2 Tle. Chloroform + 1 Tl. Alkohol						
12	100	7	1	65,2	(—) 62,6	—	(51,0) 60,5
	1 Tl. Chloroform + 2 Tle. Alkohol						
13	150	16–18	14	65,0	(—) 62,7	—	(–) 60,5
	1 Tl. Chloroform + 1 Tl. Alkohol						
14	150	20	5½	65,7	(–) 63,0	—	(51,0) 61,0
15	"	16–17	15	65,5	(—) 63,0	—	(51,0) 60,5
16	100	6	1	67,0	(-) 63,0-66,0[3]	—	(—) 61,8
17	150	10–15	15	67,9	(—) 66,3	—	(–) 62,0
18	100	10–15	15	68,3	(--) 67,7	62,5	(—) 62,5
19	"	10–15	15	69,5	(—) 69,0	62,8	(–) 62,8
	Äther						
20	500	8–10	48	70,0	(–) 69,0	65,0	(–) 62,0

[1]) Die Menge der Krystalle betrug bei der Krystallisation No. 7 noch 9,3 g und bei No. 11 noch 4,6 g.

[2]) Da die freiwillige Verdunstung des Alkohols zu lange Zeit in Anspruch nahm und dabei in der Regel eine schwache Gelbfärbung der Glyceride eintrat, wurde die Mutterlauge auf dem Wasserbade verdunstet; aus diesem Grunde wurde der Schmelzpunkt der aus Lösung krystallisierten Substanz nicht bestimmt.

[3]) Vergl. Anmerkung [1]) zu Tabelle I, S. 102.

Durch das 20-malige Umkrystallisieren war die Substanz nahezu verbraucht. Wie aus den vorstehenden Ergebnissen dieser Umkrystallisierungen ersichtlich ist, war es auch bei dem diesmal vorliegenden Ausgangsmaterial, von dem 3,9 g der unlöslichsten Glyceride vorher getrennt waren, nicht möglich zu dem gesuchten Palmitodistearin bezw. überhaupt zu einem vollkommen einheitlichen Körper zu gelangen, denn wir ersehen aus der vorstehenden Tabelle II, daß einerseits die Schmelzpunkte der Krystalle von einer Krystallisation zur anderen steigen und dementsprechend andererseits die Glyceride aus den Mutterlaugen stets wesentlich niedriger liegende Schmelzpunkte zeigen. Hieraus geht hervor, daß bis zum Schluß der Krystallisation in keiner der erhaltenen Krystallausscheidungen ein einheitlicher Körper vorlag; nach dem Schmelzpunkte (70,0°) zu urteilen, lag am Schlusse der Krystallisation ein noch

verunreinigtes Tristearin vor. Diese Erscheinung ist ein deutliches Zeichen dafür, wie schwer dieses unlöslichste Glycerid des Rindstalges von den übrigen zu trennen ist; denn bei der eingeschlagenen Arbeitsweise hätte man doch annehmen sollen, daß das in den Mutterlaugen der ersten Krystallisationsreihe aus Äther (Tabelle I) noch enthaltene Tristearin vollständig in die vor der erneuten Krystallisation abgetrennten 3,9 g der unlöslichsten Glyceride übergegangen wäre.

H. Kreis und A. Hafner haben ihr Palmitodistearin ebenfalls nur durch häufiges Umkrystallisieren des Rindstalges aus Äther dargestellt und wenn sie hierbei zu dem vorgenannten gemischten Glycerid gekommen waren, so ist entweder in dem von ihnen untersuchten Rindstalge kein Tristearin enthalten gewesen oder das von ihnen dargestellte Palmitodistearin war nicht rein, sondern enthielt noch Tristearin.

Herr Professor Dr. H. Kreis in Basel hatte die Freundlichkeit, uns eine kleine Probe des von A. Hafner aus Rindstalg dargestellten Palmitodistearins, das nach den Untersuchungen A. Hafner's die Schmelzpunkte 52° und 63° gezeigt hatte, zur Prüfung dieser Frage zur Verfügung zu stellen. Wir fanden für diesen Körper folgende Schmelzpunkte:

	Aus Äther krystallisiertes[1]) Glycerid	Aus Schmelzfluß erstarrtes Glycerid
Schmelzpunkt	65,0°	(52,2°) 62,5°

A. Hafner hat bei seinen Untersuchungen stets nur die Schmelzpunkte der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride bestimmt; seine Schmelzpunkte weichen daher von den unserigen nur um 0,2 bezw. 0,5° ab. Auffallend ist aber, der wesentlich höhere Schmelzpunkt des aus Äther krystallisierten Glycerides. Wir haben nun dieses angebliche Palmitodistearin (0,6260 g) achtmal aus Äther umkrystallisiert und jedesmal den Schmelzpunkt sowohl der Krystalle wie der in der Mutterlauge gelösten Glyceride bestimmt und hierbei folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle III.

No. der Krystallisation	Angewendete Äthermenge	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C	° C	° C
1	100	10—15	5	66,5	(53,2) 62,5	61,5	(50,5) 60,5
2	„	5—10	15	67,0	(53,0) 63,0—67,0	61,0	(—) 60,0
				67,5	(—) —		
3	„	5—10	15	68,1	(53,5) 64,0—67,0	63,0	(—) —
4	„	15—20	1½	68,5	(54,0) 67,8	65,0	(52,0) 62,0
5	„	12—20	16	70,2	(53,9) 68,9	68,0	(53,5) 63,0—67,0
				70,5	(54,1) 69,0	68,0	(—) 62,5—66,8
6	50	15—20	15	70,8	(54,5) 70,0	67,8	(53,0) 64,0
7	„	15—20	24	71,2	(55,0) 70,6	69,5	(53,0) 68,2
8	„	10—15	2	72,0	(54,8) 71,0	69,2	(53,5) 68,5
				71,8	(55,0) 71,0		

[1]) Eine geringe Menge der Substanz war in Äther gelöst und diese Lösung auf einem Uhrglase bei Zimmertemperatur vollständig verdunsten gelassen; die erhaltenen Krystalle stellen daher nicht etwa eine Fraktion des von A. Hafner dargestellten Körpers dar, sondern diesen Körper selbst.

Die Menge der bei der 8. Krystallisation erhaltenen Krystalle, die nach ihrem Schmelzpunkte aus nahezu reinem Tristearin bestanden, betrug 0,0312 g = 5 % der angewendeten Substanz; das von A. Hafner dargestellte Palmitodistearin war demnach nicht rein, sondern enthielt noch wesentliche Mengen Tristearin; denn es bestanden nicht nur die übrig gebliebenen 5 % Krystalle aus diesem Glycerid, sondern von der 5. Krystallisation an bestanden auch schon die Mutterlaugen im wesentlichen aus Tristearin. Da die Löslichkeit des Tristearins in Äther bei 10° zu 0,04 g für 100 ccm Äther ermittelt wurde, so sind in die letzten 4 Krystallisationen, wenn man annimmt, daß von den bei diesen angewendeten 250 ccm Äther etwa ein Drittel verdunstet sei, noch rund 10 % im wesentlichen aus Tristearin bestehende Glyceride übergegangen. Das von A. Hafner dargestellte Palmitodistearin enthielt also etwa 15 % Tristearin.

Was nun die Menge des Tristearins betrifft, die in dem von uns untersuchten Rindstalge vorhanden war, so wurden am Schlusse der ersten Krystallisationsreihe (Tabelle I) nur 2,0 g = 0,80 % Tristearin gefunden; wenn man aber berücksichtigt, daß schon von der 15. Fraktion der Tabelle I an die Krystalle den Schmelzpunkt 71° und die Glyceride der Mutterlaugen dieser Fraktion einen solchen von 67,5° zeigten, so kann man annehmen, daß die bei der 15. Fraktion erhaltene Krystallmenge von 3,2 g = 1,24 % des Rindstalges etwa dem Gehalte der untersuchten 63,8 g Ausgangsmaterial (vergl. S. 102) an Tristearin entsprachen und es dürften unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Substanzverluste und der in der Mutterlauge von den 63,8 g noch enthaltenen Tristearinmengen in dem vorliegenden Rindstalge etwa 1½ % Tristearin vorhanden gewesen sein.

2. Untersuchung von Rindspreßtalg.

Da im Rindstalg selbst nur verhältnismäßig geringe Mengen von Tristearin gefunden wurden, lag es nahe, zur Gewinnung größerer Mengen von Tristearin aus Rindsfett vom Preßtalg auszugehen. Dieser wird bekanntlich bei der Herstellung von Oleomargarin als Abfallprodukt in der Weise gewonnen, daß man den gereinigten Talg bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und in einem Raum von etwa 26 bis 27° 1—2 Tage der Krystallisation überläßt, wobei die höchstschmelzenden Glyceride auskrystallisieren. Diese Krystallmasse wird darauf zwischen Leinentüchern mittels hydraulischer Pressen ausgepreßt; der Rückstand stellt den Preßtalg oder die Preßlinge dar, die in Form der dünnen Preßplatten in den Handel kommen. Zu den Untersuchungen, über die im Nachfolgenden berichtet werden soll, wurde Rindspreßtalg des Handels verwendet, der folgende Konstanten aufwies:

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl (nach Wijs)
56,2°	201,1	14,1

Die Verarbeitung erfolgte in folgender Weise: 1 kg Preßtalg wurde in 2 Liter Benzol gelöst und 2 Stunden bei Zimmertemperatur der Krystallisation überlassen; die Flüssigkeit erstarrte zu einem dicken Krystallbrei, der mittels Witt'scher Saugplatte von der Mutterlauge (M_I) getrennt wurde. Die Krystalle (K_I) wurden wiederum in 2 Liter Benzol gelöst und eine Stunde bei Zimmertemperatur (15—20°) unter häufigem Umrühren der Krystallisation überlassen; Krystalle (K_{II}) und Mutterlauge (M_{II}) wurden in der angegebenen Weise getrennt und darauf die Mutterlauge M_{II} längere Zeit bei Zimmertemperatur (15—20°) zur Krystallisation hingestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle (K_{III}) wurden wiederum von der Mutterlauge (M_{III}) getrennt,

letztere mit der Mutterlauge M_I vereinigt und beide darauf nochmals bei Zimmertemperatur der Krystallisation überlassen; auf diese Weise wurde eine weitere Krystallfraktion (K_{IV}) erhalten, die wiederum von der Mutterlauge (M_{IV}) in der oben angegebenen Weise getrennt wurde. Die Mengen und die Schmelzpunkte der aus Schmelzfluß erstarrten Krystallfraktionen K_{II}, K_{III} und K_{IV} waren folgende:

	K_{II}	K_{III}	K_{IV}
Menge	110 g	187 g	110 g
Schmelzpunkte	61,0	60,0°	57,0°

Die weitere Verarbeitung dieser Fraktionen geschah in folgender Weise:

a) Krystallfraktion K_{II}.

I. Die Substanz (= 110 g) würde wiederholt aus Benzol (bezw. einmal auch aus Benzol + Äther und einmal aus Aceton) umkrystallisiert und dabei in folgender Weise in den Krystallisationsrückstand und 13 Mutterlaugen zerlegt:

Tabelle IV.

No. der Krystallisation	Menge und Art des Lösungsmittels	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride		Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C		° C	° C	
1	Benzol 500	14—20	17	65,9	(51,0)	62,3	59,0	(—)	57,8
2	{1000 Benzol + 500 Äther}	15—20	1/4	67,5	(53,0)	63,5	61,0	(50,0)	60,0
3	Benzol 500	20	8	69,6	(54,2)	68,7	63,5	(51,5)	62,2
4	Aceton 500	17—22	15	70,0	(54,0)	69,7	64,0	(—)	62,5
5	Benzol 500	18—20	3	71,5	(54,9)	71,0	67,5	(53,0)	63,2—66,6 [1]
6	„	16—20	5	71,8	(55,0)	71,5	69,5	(54,5)	67,8
7	„	12—18	20	72,2	(55,0)	71,5	68,8	(54,6)	68,2
8	„	5—10	17	72,2	(54,8)	71,6	69,3	(54,5)	69,0
9	„	5—10	7	72,3	(55,0)	72,0	69,3	(54,1)	68,4
10	„	17—21	7	72,5	(55,0)	72,0	72,0 [2]	(55,0)	71,9 [2]
11	250	13—20	18	72,5	(55,0)	72,0	70,6	(54,5)	70,0
12	„	10—15	15	72,3	(55,0)	72,0	71,4	(54,8)	70,9
13	„	10—15	24	72,5	(55,0)	72,2	72,0	(55,0)	71,5
				= 7,2 g Krystalle					

[1]) Vergl. Anmerkung [1]) zu Tabelle I, S. 102.

[2]) Aus dieser Mutterlauge, in die infolge der hohen Krystallisationstemperatur viel Substanz (2,4 g) übergegangen war, wurden durch 48-stündiges Stehen bei 13—20° noch 1,5 g Krystalle vom Schmelzpunkt 72,2° bezw. (55,1) 71,5° gewonnen, die mit den Krystallen der 11. Krystallisation vereinigt wurden.

II. Die Mutterlaugen [1]) der vorstehenden Krystallisationen No. 3—13 (= 47,0 g)

[1]) Die Mutterlaugen der Krystallisationen No. 1 und 2 wurden mit den Krystallfraktionen K_{III} und K_{IV} vereinigt. (Vergl. S. 108.).

wurden vereinigt und in derselben Weise wie unter I aus Benzol 10-mal umkrystallisiert. Hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle V.

No. der Krystallisation	Menge und Art des Lösungsmittels	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C	° C	° C
1	Benzol 500	3—5	15	66,0	(52,0) 62,8	60,0	(—) 58,2
2	„	10—15	24	67,0	(53,3) 62,8	62,0	(51,0) 59,5
3	{400 Benzol + 100 Alkohol}	15—20	5	68,5	(53,5) 63,0	—	(—) 61,0
4	Benzol 500	10—20	40	69,0	(54,5) 63,0—66,5 [1]	62,2	(—) 61,0
5	„	15—20	8	70,8	(55,0) 69,0	63,0	(51,0) 62,5
6	„	7—10	24	70,8	(55,0) 68,5	64,5	(51,3) 61,8
7	„	5—7	24	71,0	(55,0) 69,0	64,0	(52,3) 61,8
8	„	11—15	18	71,5	(55,0) 70,6	66,3	(54,0) 62,6
9	„	12—17	24	71,8	(54,8) 70,8	70,2	(54,5) 68,5
10	„	15—20	24	72,5	(—) 71,8	70,6	(55,0) 69,8
				= 5,6 g Krystalle			

[1]) Vergl. Anmerkung [1]) zu Tabelle I, S. 102.

b) Krystallfraktionen K_{III} und K_{IV}.

Die Krystallfraktionen K_{III} und K_{IV} sowie die Mutterlaugen der Krystallisationen No. 1 und 2 von der Verarbeitung der Krystallfraktion K_{II} (vergl. Tabelle IV) wurden vereinigt; der Schmelzpunkt des aus Schmelzfluß erstarrten Fettes lag bei 58,5°.

Die Substanz (250,9 g) wurde in 1000 ccm Benzol gelöst und mit folgendem Ergebnis fraktioniert krystallisiert:

Unterfraktion A: Durch 10-stündiges Stehen bei 15—20° wurden 111,1 g Krystalle erhalten mit den Schmelzpunkten 63,0° bezw. (51,0) 61,0°.

Unterfraktion B: Die Mutterlauge von A wurde darauf 10 Stunden bei 10—15° der Krystallisation überlassen; es wurden erhalten 57,3 g Krystalle mit den Schmelzpunkten 63,0° bezw. (51,0) 60,0°.

Unterfraktion C: Die Mutterlauge von B wurde darauf 20 Stunden bei 3—5° der Krystallisation überlassen und auf diese Weise 40,0 g Krystalle mit den Schmelzpunkten 57—59° bezw. 57,0° erhalten.

Mutterlauge D: Diese lieferte nach dem Abdestillieren des Benzols einen Rückstand (etwa 50 g), der, aus dem Schmelzflusse erstarrt, den Schmelzpunkt 49° aufwies.

α) Unterfraktionen A und B.

Die Unterfraktionen A und B, welche die gleichen Schmelzpunkte aufwiesen, zusammen 168,4 g, wurden 13-mal aus Benzol umkrystallisiert und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle VI.

No. der Krystallisation	Angewendete Benzolmenge	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C	° C	° C
1	1000	7—10	24	61,8	(51,0) 60,0	54,5	(44,0) 53,8
2	„	5—7	24	62,5	(52,0) 60,0	55,5	(—) 55,5
3	„	11—15	24	63,5	(52,2) 60,8	59,5	(49,0) 58,0
4	„	12—17	30	64,7	(52,0) 62,0	60,3	(50,0) 59,2
5	„	15—20	15	65,8	(52,5) 62,2	62,0	(50,0) 59,5
6	„	12—17	16	67,8	(53,5) 63,0	62,5	(52,0) 60,0
7	„	8—12	24	68,5	(53,8) 68,5	63,5	(52,0) 60,5
8	„	12 20	20	69,0	(54,0) 67,8	64,0	(52,5) 61,6
9	„	10—15	15	70,0	(54,5) 69,0	64,8	(52,2) 62,2
10	500	15—17	6	70,5	(54,5) 70,0	66,5	(52,8) 62,3
11 [1]	„	12—15	40	71,2	(54,8) 70,3	65,0	(—) 62,0
12	„	13—20	17	71,5	(54,5) 70,6	65,5	(52 6) 62,2
13	„	15—18	20	72,5	(55,5) 71,5	68,8	(53,0) 63,0—68,0 [2]
				= 14,2 g Krystalle			

[1]) Mit den Krystallen von der 10. Krystallisation wurden die aus den Mutterlaugen No. 9 und 10 der vorhergehenden Tabelle abgeschiedenen 4,9 g Krystalle von den Schmelzpunkten 70,8° bezw. (54,5) 70,0° vereinigt und das Ganze weiter umkrystallisiert.

[2]) Vergl. Anmerkung [1]) zu Tabelle I, S. 102.

β) Unterfraktion C.

Über die weitere Zerlegung dieser Unterfraktion sowie der Mutterlaugen der Unterfraktionen A und B werden wir demnächst berichten. Hier sei nur mitgeteilt, daß daraus bei der Durchführung von 5 fraktionierten Lösungsreihen noch 15,5 g bei 70—72⁰ schmelzende Glyceride erhalten wurden.

c) Untersuchung der über 70⁰ schmelzenden Glyceride.

Nach den vorstehenden Ausführungen wurden an über 70⁰ schmelzenden Glyceriden erhalten:

Aus der		Menge	Schmelzpunkte der aus Lösung krystallisierten Glyceride	Schmelzpunkte der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride	
Krystallfraktion K_{II} (Tabelle IV)		7,2 g	72,5	(55,0) 72,2	A
„ K_{II} (Tabelle V)		5,6 „	72,5	(54,8) 71,8	A
„ K_{III} und K_{IV} (Tabelle VI) (Unterfraktion A und B)		14,2 „	72,5	(55,5) 71,5	B
„ K_{III} und K_{IV} (Unterfraktion C)	1.	1,4 „	72,1	(55,1) 71,2	B
	2.	7,8 „	72,0	(55,0) 71,0	B
	3.	3,0 „	72,0	(55,0) 71,0	B
	4.	2,5 „	71,0	(54,2) 70,0	C
	5.	0,8 „	70,5	(54,0) 69,3	C

Zusammen: 42,5 g = 4,25 %

Von diesen über 70° schmelzenden Glyceriden wurden vereinigt:

A. die bei 72,5° bezw. 71,8—72,2° schmelzenden Glyceride aus der Fraktion K_{II}; sie zeigten vereinigt die Schmelzpunkte 72,3° bezw. 72,1°;

B. die bei 72,0—72,5° bezw. 71,0—71,5° schmelzenden Glyceride aus den Fraktionen K_{III} und K_{IV}; sie zeigten vereinigt die Schmelzpunkte 72,0° bezw. 71,2°.

C. die bei 70,5—71,0° bezw. 69,3—70,0° schmelzenden Glyceride aus den Fraktionen K_{III} und K_{IV}; sie zeigten vereinigt die Schmelzpunkte 70,8° bezw. 69,8°. Von diesen Glyceriden A, B und C wurden die Verseifungszahl, die Säurezahl bezw. das Molekulargewicht der Fettsäuren und deren Schmelzpunkt bestimmt.

Zur Bestimmung der Säurezahlen der Fettsäuren wurden die Seifenlösungen von der Bestimmung der Verseifungszahlen der Glyceride vom Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser gelöst, die Seife mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren so oft mit heißem Wasser umgeschmolzen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagierte.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren folgende:

1. Glyceride A; Schmelzpunkte 72,5° bezw. 71,8—72,2°.

a) Bestimmung der Verseifungszahl.

	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl gefunden		Verseifungszahl berechnet für Tristearin
I.	2,5182 g	0,47622 g	189,1	Mittel	
II.	2,0823 „	0,39163 „	189,3	189,2	189,1

b) Bestimmung der Säurezahl bezw. des Molekulargewichtes der Fettsäuren.

	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl gefunden		Säurezahl berechnet für Stearinsäure	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet für Stearinsäure
I.	2,0382 g	0,40196 g	197,2	Mittel			
II.	2,0489 „	0,40478 „	197,6	197,4	197,5	284,7	284,3
III.	1,9234 „	0,37972 „	197,4				

2. Glyceride B; Schmelzpunkte 72,0° bezw. 71,2°.

a) Bestimmung der Verseifungszahl.

	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl gefunden		Verseifungszahl berechnet für Tristearin
I.	2,3053 g	0,43643 g	189,3	Mittel	
II.	2,4775 „	0,46901 „	189,1	189,2	189,1

b) Bestimmung der Säurezahl bezw. des Molekulargewichtes der Fettsäuren.

	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl gefunden		Säurezahl berechnet für Stearinsäure	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet für Stearinsäure
I.	2,4113 g	0,47340 g	196,4	Mittel			
II.	1,2935 „	0,25565 „	197,6	197,0	197,5	285,3	284,3

3. Glyceride C; Schmelzpunkt 70,8° bezw. 69,8°.

a) Bestimmung der Verseifungszahl.

Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl gefunden	Verseifungszahl berechnet für Tristearin
1,5912 g	0,30077 g	189,0	189,1

b) Bestimmung der Säurezahl bezw. des Molekulargewichtes der Fettsäuren.

Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl gefunden	Säurezahl berechnet für Stearinsäure	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet für Stearinsäure
1,2801 g	0,25249 g	197,2	197,5	285,0	284,3

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren ergab folgende Werte.

	Glyceride A	Glyceride B	Glyceride C
Schmelzpunkt	69,3°	68,8°	68,3°

Hiernach liegt in den beiden Glyceriden A und B reines Tristearin und in dem Glycerid C fast reines Tristearin vor; und zwar wurden im ganzen 4,25 % Tristearin im Preßtalge gefunden, so daß man unter Berücksichtigung der bei der Darstellung entstehenden Verluste den Tristearingehalt des untersuchten Rindspreßtalges zu 4—5 % annehmen kann.

3. Untersuchung von Hammeltalg.

Zur Darstellung des Ausgangsmateriales wurden 3 kg Hammelnierenfett zerschnitten und im Wasserdampftrockenschranke geschmolzen und filtriert. Die gewonnene Fettmenge betrug 1,7 kg; die Untersuchung des Fettes ergab folgende Werte:

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl (nach Wijs)
52,0°	195,6	37,5

Um für die Prüfung des Fettes auf Tristearin und seine sonstigen Glyceride gesättigter Fettsäuren zunächst eine oberflächliche Trennung der Glyceride herbeizuführen, wurden 1,5 kg des Hammeltalges zuerst einer fraktionierten Krystallisation aus Äther unterworfen; hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle VII.

Fraktion No.	Art der Behandlung	Krystallisations-Dauer Stdn.	Krystallisations-Temperatur °C	Schmelzpunkt der Krystalle °C	Menge der Krystalle g
1	1,5 kg Talg wurden in 4½ Liter Äther gelöst . .	3	21	61,0	352,6
2	Die Mutterlauge von No. 1 wurde weiter abgekühlt	2 ½	15 10	53,2	198,7
3	Die Mutterlauge von No. 2 wurde weiter abgekühlt	4	2	44,7	126,2

Jede dieser drei Fraktionen wurde einer abermaligen fraktionierten Krystallisation unterworfen; hierbei ergaben sich folgende neuen Fraktionen:

Tabelle VIII.
Fraktionierte Krystallisationen.
Fraktion No. 1 — 352,6 g; Schmelzpunkt 61,0°.

Fraktion No.	Art der Behandlung	Krystallisations- Dauer Stdn.	Krystallisations- Temperatur °C	Schmelzpunkt der Krystalle °C
4	Die Fraktion No. 1 wurde in 750 ccm Benzol gelöst	17	19–20	63,8
5	Die Mutterlauge von No. 4 wurde weiter abgekühlt	14	11–15	57,8
6	„ „ „ „ 5 „ „ „	$1^1/_2$	5	55,0
7	Die Mutterlauge von No. 6 wurde mit dem halben Volumen Alkohol versetzt	$2^1/_2$	5–6	51,0
	Fraktion No. 2 — 198,7 g; Schmelzpunkt 53,2°.			
8	Die Fraktion No. 2 wurde in 750 ccm Äther gelöst	14	19–21	55,5
9	Die Mutterlauge von No. 8 wurde weiter abgekühlt	14	11–14	50,8
10	„ „ „ „ 9 „ „ „	$1^1/_2$	5	47,5
	Fraktion No. 3 — 126,2 g; Schmelzpunkt 44,7°.			
11	Die Fraktion No. 3 wurde in 250 ccm Äther gelöst	14	19–21	49,5
12	Die Mutterlauge von No. 11 wurde weiter abgekühlt	14	11–14	46,5

Von den bei der vorstehenden fraktionierten Krystallisation von No. **1**, **2** und **3** erhaltenen neuen Krystallfraktionen No. **4—12** wurden nunmehr die über 50° schmelzenden nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte zu folgenden neuen Fraktionen zusammengegeben:

Fraktion	Schmelzpunkte	Zusammengegeben wurden die Fraktionen
No. 13	Über 60°	No. 4
„ 14	55,0–60°	„ 5, 6, 8
„ 15	50,0–54,9°	„ 7, 9

Da die Menge der Fraktion No. 15 nur gering war, wurde sie vorweg zweimal aus Äther (250 und 100 ccm) umkrystallisiert und die dabei erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkt 56,0° wurden mit der Fraktion No. 14 vereinigt, deren Menge nunmehr 162,9 g betrug; die Fraktion No. 13 wog 162,5 g. Diese beiden Fraktionen wurden zur Darstellung der Glyceride der gesättigten Fettsäuren verwendet. Um sie leichter von den noch vorhandenen ölsäurehaltigen Glyceriden zu befreien, wurden sie nach dem Vorschlage von H. Kreis und A. Hafner zunächst in folgender Weise jodiert:

Beide Fraktionen wurden in je 200 ccm Chloroform gelöst und mit je 150 ccm Wijs'scher Jodmonochlorid-Eisessiglösung versetzt. Die Mischung blieb darauf 17 Stunden bei 15—20° stehen, wobei eine starke Ausscheidung von Fettkrystallen eintrat, so daß No. 13 zu einer beinahe festen Krystallmasse erstarrte. Beide Krystallisationen wurden darauf mit je 100 ccm Eisessig versetzt, stark durchgeschüttelt und nunmehr die Krystalle auf der Saugplatte abfiltriert und scharf abgesaugt; sie zeigten folgende Schmelzpunkte:

	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
No. 13	65,5°	(50,2) 60,8°
„ 14	58,8°	(—) 56,4°

Beide Fraktionen wurden alsdann 38- bezw. 37-mal umkrystallisiert. Die Einzelergebnisse dieser Krystallisationen sind aus den beiden nachfolgenden Tabellen ersichtlich:

Tabelle IX. Krystallfraktion No. 13.

No. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C	° C	° C
1	Äther 500	10—15°	24	64,0	(—) 60,0	41,0	(—) 41,2
2	1000	18—20°	5	64,0	(—) 60,5	51,2	(—) 51,8
3	750	16—18°	2	64,0	(—) 60,5	54,0	(—) 52,7
4	"	12—15°	2	65,3	(51,3) 61,7	57,3	(—) 56,2
5	"	14—16°	2 1/2	65,7	(51,9) 61,9—64,9 [1])	58,5	(—) 56,9
6	"	15—17°	2	66,3	(52,0) 62,2—65,9 [1])	60,0	(49,2) 58,8
7	Benzol 500	16—18°	3	68,1	(52,5) 67,5	62,6 [2])	(51,0) 60,5 [2])
8	Äther 500	17—18°	2	67,0	(52,5) 62,7—66,0 [1])	60,0	(49,3) 57,8
9	1000	13—16°	2	67,8	(52,8) 62,5—66,5 [1])	61,3	(50,5) 59,0
10	"	15—17°	2	68,9	(53,8) 68,2	61,2	(50,5) 60,0
11	"	15—18°	2 1/2	69,4	(54,0) 68,8	62,2	(51,3) 60,6
12	"	16—17°	2 1/2	70,0	(54,5) 69,7	63,1	(51,3) 61,1
13	"	16—18°	2 3/4	70,4	(54,8) 70,0	63,2	(51,9) 61,1
14	"	17—18°	2	70,8	(54,5) 70,5	63,7	(52,0) 61,9
15	"	15—17°	2	71,3	(55,0) 71,1	65,8	(52,5) 62,2—65,0 [1])
16	"	19—20°	2	71,5	(55,0) 71,5	67,6	(53,2) 67,0
17	"	20—21°	4	72,0	(55,2) 72,0	68,0	(53,7) 67,4
18	750	18—19°	4	72,2	(55,0) 72,0	67,8	(53,5) 66,4
19	"	19—21°	2 3/4	72,0	(55,1) 71,9	69,0	(54,1) 68,8
20	"	19—21°	2	72,3	(55,0) 72,1	69,5	(54,3) 69,1
21	"	18—20°	2	72,7	(55,2) 72,2	69,8	(54,5) 69,4
22	"	14—16°	2	72,2	(—) 72,0	69,0	(53,9) 68,6
23	"	14—17°	2	72,3	(55,0) 71,9	70,7	(54,0) 69,5
24	"	17—19°	3	72,3	(54,7) 72,0	70,8	(54,1) 70,0
25	"	16—18°	2	72,4	(55,0) 72,5	71,2	(55,0) 70,9
26	Benzol 250	12—15°	14	72,1	(55,2) 72,0	70,1	(54,5) 70,0
27	"	17—19°	2 1/4	72,2	(55,0) 72,0	72,0	(54,7) 71,9
28	"	18—19°	4	72,0	(—) 72,0	71,7	(54,8) 71,5
29	"	17—19°	2	72,0	(54,9) 72,1	71,9	(54,7) 71,7
30	"	16—18°	2 1/2	72,1	(54,8) 72,1	72,0	(54,7) 71,7
31	"	16—18°	2	72,2	(55,0) 72,1	71,9	(55,0) 72,2
32	400	17—18°	2 1/2	72,2	(54,6) 71,9	72,0	(55,0) 72,0
33	"	18—19°	2	72,2	(55,0) 72,1	72,0	(55,0) 72,0
34	"	18—19°	2	72,1	(54,6) 72,1	72,2	(55,0) 72,1
35	"	16—18°	2 1/2	72,1	(55,0) 72,0	72,3	(—) 72,2
36	"	16—18°	2	72,2	(55,0) 72,0	72,0	(54,8) 71,9
37	"	17—18°	2	72,1	(54,9) 72,1	72,1	(54,9) 72,0
38	250	17—19°	2	Keine Krystallisation		72,1	(54,9) 72,1

[1]) Die Substanz schmolz bei der ersteren der beiden angegebenen Temperaturen bis auf eine mehr oder minder starke Trübung, die erst bei der angegebenen höheren Temperatur vollständig verschwand.

[2]) Da die Substanz schon verhältnismäßig sehr schwer löslich in Äther war, wurde eine Krystallisation aus Benzol versucht; die starke Erhöhung der Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge zeigte jedoch, daß dadurch die Trennung der Glyceride eine unvollkommene war; daher wurde die Mutterlauge von No. 7 durch fraktionierte Krystallisation wieder in 3 Teile geteilt, die folgende Schmelzpunkte hatten:

	Fraktion 7a	Fraktion 7b	Fraktion 7c
Aus Lösung krystallisierte Glyceride	65,0°	64,6°	60,3°
Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	(52,5) 61,6°	(52,0) 61,0°	(48,0) 57,9°

Die Fraktionen No. 7a und 7b wurden mit den Krystallen von No. 13 der Fraktion No. 14 (vergl. die folgende Tabelle) vereinigt, die ungefähr den gleichen Schmelzpunkt hatten, und nunmehr mit diesen weiter umkrystallisiert

Tabelle X.

Krystallfraktion No. 14.

No. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
	ccm	° C	Stdn.	° C	° C	° C	° C
	Äther						
1	500	10—15°	24	59,5	(—) 56,5	42,5	(—) 42,0
2	„	18—20°	5	60,0	(48,0) 57,0	53,9	(—) 53,2
3	„	16—18°	2	61,0	(49,9) 57,4	55,2	(45,1) 54,0
4	„	12—15°	2	60,6	(—) 58,8	57,8	(—) 56,0
5	„	14—16°	2 ½	61,2	(50,0) 58,9	57,0	(—) —
6	„	15—17°	2	62,2	(50,2) 59,0	58,2	(47,8) 56,7
7	„	16—18°	3	62,5	(50,9) 59,6	58,7	(48,0) 56,9
8	„	17—18°	2	63,0	(51,4) 60,5	59,5	(49,0) 58,0
9	„	13—16°	2	63,5	(51,2) 60,3	60,4	(49,8) 57,0
10	„	15—17°	2	63,5	(52,0) 60,0	60,6	(—) 58,2
11	„	15—18°	2 ½	64,0	(52,0) 61,0	60,6	(49,0) 58,0
12	„	16—17°	2 ½	64,2	(52,0) 61,5	60,7	(49,5) 58,8
13	„	16—18°	2 ¾	64,4 [2])	(52,1) 61,7	61,3	(50,9) 59,0
14	„	17—18°	2	64,7	(52,2) 61,7	60,5	(50,5) 58,8
15	„	15—17°	2	65,3	(52,4) 61,9	60,4	(50,0) 59,0
16	„	19—20°	2	65,3	(52,5) 62,3	61,6	(50,5) 59,8
17	„	20—21°	4	66,1	(52,2) 62,2	61,7	(51,1) 59,9
18	„	18—19°	4	66,3	(—) 62,5—64,8 [1])	61,5	(51,3) 59,8
19	„	19—21°	2 ¾	67,0	(53,0) 65,2	62,2	(51,1) 60,8
20	„	19—21°	2	67,9	(52,6) 67,3	62,8	(51,5) 60,9
21	„	18—20°	2	68,8	(53,2) 68,0	63,5	(51,6) 60,7
22	„	14—16°	2	68,9	(54,0) 68,8	62,7	(51,5) 60,5
23	„	14—17°	2	69,6	(54,5) 69,3	62,6	(51,5) 61,0
24	„	17—19°	3	70,0	(54,0) 69,5	64,4	(52,5) 61,8
25	„	16—18°	2	70,9	(54,1) 70,8	64,8	(52,8) 62,3
26	„	17—19°	2 ½	71,0	(54,6) 70,8	65,3	(52,3) 62,1—63,0 [1])
27	„	16—18°	2	71,4	(54,2) 71,0	67,5	(—) 66,5
28	„	16—18°	2 ¼	72,0	(54,8) 71,5	68,0	(54,0) 67,2
	Benzol						
29	100	15—17°	4	71,7	(54,9) 71,2	68,7	(53,6) 68,5
30	„	16—17°	2	71,7	(55,0) 71,4	69,8	(54,7) 69,4
31	„	15—17°	2	72,1	(55,0) 71,9	69,7	(—) 69,3
32	„	15—18°	3	72,2	(54,9) 72,0	70,9	(—) 70,7
33	„	15—17°	2 ½	71,8	(54,9) 71,9	71,2	(55,0) 71,0
34	„	17—19°	2 ½	72,0	(55,0) 71,8	71,7	(54,9) 71,6
35	250	18—20°	2	71,6	(55,0) 71,7	72,0	(55,0) 71,9
36	„	17—19°	2	71,9	(54,9) 72,0	71,9	(54,9) 72,0
37	50	19—20°	2 ½	Keine Krystallisation		71,9	(54,9) 72,0

[1]) Vergl. Anmerkung [1]) der vorhergehenden Tabelle.
[2]) Vergl. Anmerkung [2]) der vorhergehenden Tabelle.

Aus den bei den Krystallfraktionen No. 13 und No. 14 erhaltenen vorstehenden Ergebnissen geht hervor, daß bei No. 13 von der 27. Fraktion und bei No. 14 von

der 34. Fraktion an sowohl sämtliche Krystalle wie sämtliche Mutterlaugen aus einem einheitlichen bei rund 72° schmelzenden Körper bestanden. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem überein, der für synthetisch gewonnenes Tristearin (71,6°) gefunden wurde. Die Ausbeute an diesem Körper betrug:

bei No. 13 = 16,8 g }
„ „ 14 = 9,9 „ } zusammen 26,7 g = 1,78 % des Hammeltalges

Die Untersuchung dieses Körpers auf Verseifungszahl, auf Säurezahl und Molekulargewicht sowie den Schmelzpunkt der Fettsäuren lieferte folgende Ergebnisse:

a) Bestimmung der Verseifungszahl des Glycerides.

	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl gefunden		Verseifungszahl berechnet für Tristearin
I.	2,8163 g	0,53230 g	189,0	Mittel	
II.	1,8605 „	0,35152 „	188,9	188,95	189,1

b) Bestimmung der Säurezahl und des Molekulargewichtes der Fettsäuren.

Die bei der Bestimmung der Verseifungszahl erhaltenen Seifenlösungen wurden mit einer weiteren Seifenlösung derselben Substanz vereinigt, vom Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren so oft mit heißem Wasser umgeschmolzen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagierte. Die so gewonnenen Fettsäuren ergaben folgende Säurezahlen und Molekulargewichte:

	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl gefunden		Säurezahl berechnet für Stearinsäure	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet für Stearinsäure
I.	2,5065 g	0,49345 g	196,9	Mittel			
II.	2,6687 „	0,52634 „	197,2	197,05	197,5	285,2	284,3

c) Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren.

Die Fettsäuren zeigten den Schmelzpunkt 70,0°. In der Literatur werden für Stearinsäure die Schmelzpunkte 69,3° (de Visser), 70° (Fritzweiler) und 71—71,5° (Saytzeff) angegeben.

Wir haben aus dem verarbeiteten Hammeltalge die Stearinsäure auch direkt abgeschieden. Zu diesem Zwecke wurden aus 10 g Hammeltalg in bekannter Weise die Bleiseifen dargestellt und diese mit Äther ausgezogen; die unlöslich gebliebenen Bleiseifen wurden in Äther suspendiert und mit Salzsäure zersetzt. Sie hatten den Schmelzpunkt 59,7°. Aus ihrer Lösung in 100 ccm warmem absolutem Alkohol hatten sich nach 24-stündigem Stehem bei 18—20° reichliche Mengen von Krystallen ausgeschieden, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen den Schmelzpunkt 67,2° und nach abermaligem Krystallisieren aus 60 ccm absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 70,0° aufwiesen, während die in der letzten Mutterlauge noch gelösten Fettsäuren bei 66,9° schmolzen. Aus dieser Mutterlauge schieden sich bei weiterem Stehen bei 18—20° neue Krystallmengen vom Schmelzpunkt 70,0° und aus der Mutterlauge der letzteren weitere Krystalle vom Schmelzpunkt 69,2° ab.

Nach diesen Untersuchungsergebnissen bestand also das aus dem Hammeltalge abgeschiedene Glycerid mit dem Schmelzpunkte 72° aus Tristearin.

Wie aus den Tabellen IX und X hervorgeht, lag von der Fraktion No. 19 der Tabelle IX und von der Fraktion No. 30 der Tabelle X an, nicht nur bereits

in den Kyrstallen, sondern auch in den Glyceriden der Mutterlaugen fast reines Tristearin vor. Es konnten daher diese Glyceride der Mutterlaugen von den genannten beiden Fraktionen an bis zu der Fraktion No. 26 der Tabelle IX und No. 33 der Tabelle X ebenfalls schon als nahezu reines Tristearin angesehen werden. Ferner wurden bei der weiteren Verarbeitung der übrigen Mutterlaugen der Krystallfraktionen No. 13 und 14 auf andere Glyceride — worüber wir demnächst berichten werden — noch wesentliche Mengen Tristearin abgeschieden. Es wurden somit an bei 69° bis 71,2° schmelzenden Glyceriden, die als nahezu reines Tristearin angesehen werden können, noch gefunden:

Aus den		Tristearin-menge	Schmelzpunkte: der aus Lösung krystallisierten Glyceride	Schmelzpunkte: der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride	
Mutterlaugen Tabelle IX No. 19—26 } „ „ X „ 30—33 }		9,8 g	71,2°	(—)	70,0°
Aus der weiteren Verarbeitung der übrigen Mutterlaugen	a)	5,7 „	70,0—70,2°	(54,0—54,4°)	69,7—69,8°
	b)	4,9 „	69,0—69,4°	(53,4—54,3°)	67,4—69,0°
		Im ganzen 20,4 g = 1,36 % des Hammeltalges.			

Die Bestimmung der Verseifungszahl dieser zwischen 69,0 und 71,2° schmelzenden Glyceride ergab folgende Werte:

	Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl: gefunden		Verseifungszahl: berechnet für Tristearin
I.	2,5073 g	0,47747 g	190,4	Mittel	
II.	2,4945 „	0,47465 „	190,3	190,35	189,1

Die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren zeigten den Schmelzpunkt 68,0°; die Substanz kann daher als annähernd reines Tristearin angesehen werden.

Was nun die Menge des im Hammeltalge vorhandenen Tristearins betrifft, so konnte natürlich die vorgenommene Art der Aufteilung keineswegs eine vollständig quantitative sein, denn abgesehen von sonstigen Verlusten wurden auch Teile der Substanz zu den zahlreichen Schmelzpunktbestimmungen[1]) verbraucht. Man kann wohl als zutreffend annehmen, daß diese Verluste und die Tristearinmengen, welche noch in den sonstigen bis dahin nicht weiter verarbeiteten Mutterlaugen vorhanden sein dürften, diejenigen Mengen anderer Glyceride mindestens aufwiegen, die noch in den obigen 20,4 g = 1,36 % nicht ganz reinen Tristearins vom Schmelzpunkte 69,0—71,2° (aus Lösung) bezw. 67,4—70,0° (aus Schmelzfluß) enthalten sind, und daß daher in dem vorliegenden Hammeltalge rund 3 % Tristearin angenommen werden können.

V. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen:

1. Der sog. doppelte Schmelzpunkt der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride ist bedingt durch das Vorhandensein zweier physikalisch isomeren Modifikationen der Glyceride, von denen die eine labil und die andere stabil ist. Beim schnellen Abkühlen der bis zum Schmelzpunkt der stabilen Modifikation erhitzten Glyceride gehen diese in die labile Modifikation über, die ihrerseits bei dem sog. ersten Schmelzpunkte wieder in die stabile Modifikation übergeführt wird. Der sog. erste Schmelzpunkt ist daher der „Umwandlungspunkt“ der labilen Modifikation in die stabile.

[1]) Diese Mengen sind allerdings nicht groß, denn zu jeder Schmelzpunktbestimmung wurde nur etwa 1 mg Substanz verbraucht.

2. Zur Kennzeichnung der Glyceride ist in erster Linie der Schmelzpunkt der aus Lösung krystallisierten Glyceride geeignet, doch empfiehlt es sich — wenigstens bei den Glyceriden der gesättigten Fettsäuren — auch stets den Schmelzpunkt der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride zu bestimmen, da aus dem Verhältnisse beider Schmelzpunkte zueinander Schlüsse auf die Reinheit der Glyceride gezogen werden können; bei reinen Glyceriden stimmen diese beiden Schmelzpunkte vollständig oder doch nahezu vollständig überein.

3. Entgegen den Untersuchungsergebnissen von W. Hansen sowie von H. Kreis und A. Hafner, die in Rinds- und Hammeltalg als unlöslichstes Glycerid ein Palmitodistearin fanden, ergeben unsere Untersuchungen, daß sowohl im Rinds- wie im Hammeltalge Tristearin vorhanden ist und daß es durch geeignete Wahl der Krystallisationsbedingungen möglich ist, das Tristearin in vollkommen reinem Zustande aus diesen Fetten zu gewinnen.

4. Die Menge des Tristearins im Rinds- und Hammeltalge ist jedoch bei weitem nicht so groß, wie man früher angenommen hat, sondern der Gehalt an diesem Glycerid betrug in dem von uns untersuchten Rindstalge nur etwa $1^1/_2$ % und in dem Hammeltalge etwa 3 %; in einem Rindspreßtalge des Handels wurden 4—5 % Tristearin gefunden.

Über die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse des Tristearins werden wir demnächst besonders berichten.

Diskussion:

Reg.-Rat Dr. Beck macht auf eine demnächst in den „Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes" erscheinende Veröffentlichung von E. Polenske aufmerksam, die sich mit dem Nachweis von Fettgemischen beschäftige und im Wesen auf einer Bestimmung der Differenz der Schmelz- und Erstarrungspunkte beruhe; er empfiehlt das Verfahren der Nachprüfung seitens der Herren Fachgenossen.

Hieran schließt sich der Vortrag:

Die Beschaffenheit des Weinextraktes, ein Kennzeichen zur Beurteilung des Weines.

Von

Oberinspektor Dr. Otto Krug in Speyer.

M. H. Dem Analytiker, der sich täglich beruflich mit Untersuchungen von Wein der verschiedensten Herkunft und Qualität zu beschäftigen hat, bietet die Tatsache nichts Neues, daß es leider nicht immer gelingt, auf dem Wege der chemischen Analyse Fälschungen mit Sicherheit nachzuweisen. Auch unter der Herrschaft des neuen Weingesetzes mit seinen verschärften Strafbestimmungen werden noch immer illegale Erzeugnisse auf den Markt gebracht, die der Chemiker, wenn er sich lediglich auf die gewonnenen Zahlen stützt, nicht zu beanstanden vermag, obwohl häufig die Kostprobe mit dem Ergebnis der Analyse nicht im Einklang steht. Es gilt dies namentlich von jenen Erzeugnissen, denen zur Verdeckung einer starken Überstreckung Zusätze von Chemikalien, wie insbesondere Milchsäure, Weinsäure, Glycerin und Alkalisalzen, gemacht worden sind und zwar in einer so vorsichtigen Weise, daß sich diese Stoffe bei der Analyse noch nicht als auffällig und fremdartig erweisen. In

allen diesen Fällen habe ich nun die persönliche Erfahrung gemacht, daß diesen Nachweinen sowie überhaupt den Kunstprodukten im Sinne des § 3 des Weingesetzes in der Regel ein gemeinsames Merkmal anhaftet, das uns bei der Beurteilung dieser Weine schon sehr gute Dienste geleistet hat. Es ist dies die Beschaffenheit und das Aussehen des Weinextraktes.

Bei aufmerksamer Betrachtung der in der vorgeschriebenen Weise erhaltenen Extrakte wird man nämlich die Beobachtung machen können, daß in dem Aussehen der Weinextrakte große Unterschiede bestehen. Diese Unterschiede sind meist so charakteristisch und stark hervortretend, daß sie geeignet erscheinen, für den erfahrenen Weinanalytiker und Sachverständigen eine brauchbare Unterlage bei der Beurteilung eines Weines abzugeben. Der Natur der Sache nach ist es schwierig, eine erschöpfende Beschreibung aller der hier in Betracht kommenden Unterscheidungsmomente in dem Aussehen der Extrakte von Wein und Kunstwein zu geben. Ich habe mir infolgedessen gestattet, Ihnen zur Erläuterung meines Referates einige Proben von Weinextrakten vorzulegen und zwar von einem kleinen Pfälzer Oberländer Naturwein, einem rationell verbesserten Wein und von zwei Weinen, die sowohl von Zungensachverständigen als auch auf Grund der chemischen Untersuchung, trotz der völlig ausreichenden Grenzzahlen, als Kunstweine beanstandet werden mußten. Betrachtet man diese Extrakte näher, so findet man, daß sich das Extrakt des Naturweines und des reell gezuckerten Weines aus einer tief dunkel gefärbten, fast plastischen Substanz zusammensetzt, die einen schönen politurartigen Glanz besitzt und in der zahlreiche Bläschen wahrgenommen werden können. Ganz im Gegensatz zu diesen „normal" aussehenden Extrakten liefern die Nachweine (Trester und Hefenweine) und die berüchtigten analysenfesten Produkte ein Extrakt, das fast durchweg eine mehr körnige, fast krystallinische Beschaffenheit zeigt, und in dem weder der für Naturwein charakteristische Glanz noch auch die Bildung von Bläschen, oder höchstens nur in geringer Anzahl, beobachtet werden kann. Meist sind diese Extrakte entweder sehr trocken oder ganz schmierig; am deutlichsten treten diese Unterschiede in die Erscheinung, wenn man dafür Sorge trägt, daß das Extrakt kurz vor dem Einstellen der Schale in den Trockenkasten ziemlich gleichmäßig in der Platinschale verteilt ist. Begegnet man daher bei der Untersuchung eines Weines einem Extrakt von abnormer physikalischer Beschaffenheit, so läßt dieser Befund nach unseren Erfahrungen ohne weiteres einen Schluß auf die Natur des Weines zu, und in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle bleibt ein solcher Wein verdächtig, in illegaler Weise hergestellt worden zu sein. Es ist alsdann die Aufgabe des Analytikers, noch weiter diejenigen Merkmale herauszufinden, auf Grund deren der Wein mit Sicherheit beanstandet werden kann. Häufig gelingt dieses durch ein näheres Eindringen in die innere Zusammensetzung der Weinasche oder auch durch eine völlige Zergliederung der Säuren in die wichtigsten Einzelbestandteile. Aber auch in den Fällen, wo die Kunst des routinierten Weinschmierers selbst der eingehendsten chemischen Analyse standhält, haben wir uns schon längst von der schablonenhaften Verwertung der sogenannten Grenzzahlen bei der Beurteilung von Wein frei gemacht und auch dann Weine mit einer sogenannten „schönen Analyse" beanstandet, wenn nach der Beschaffenheit des Extraktes und auf Grund anderer Umstände begründete Zweifel darüber bestanden, daß ein in reeller Weise hergestellter Wein vorlag. In diesem Falle wird unsererseits stets noch die Zuziehung von geeigneten Zungensachverständigen empfohlen, ein Vorgehen, zu dem ja der bekannte Erlaß des

Reichskanzlers vom 28. Oktober 1903 eine geeignete Handhabe bietet, und in dem ausdrücklich hervorgehoben wird, daß die Grenzzahlen eine für sich allein ausschlaggebende Bedeutung nicht haben. Es bedarf wohl keines besonderen Hinweises, daß gerade mit diesen sogenannten analysenfesten Produkten von jeher der größte Unfug getrieben worden ist, und daß ein großer Teil der Animosität, die man jetzt noch in manchen Kreisen gegen den Weinanalytiker, bezw. die Chemie hat, auf eine zum mindesten sehr laxe Beurteilung dieser Produkte zurückzuführen ist.

Nach den in unserem Laboratorium gemachten Erfahrungen hat uns die physikalische Beschaffenheit der Extrakte aber nicht allein zur Erkennung von gefälschten Produkten gute Dienste geleistet, sondern auch bei der Beurteilung von unzweifelhaft reellen Erzeugnissen. In dieser Hinsicht gestatte ich mir beispielsweise anzuführen, daß in einem Streitfalle, in dem die Zungenexpertise zu einem ganz entgegengesetzten Ergebnis geführt hatte, wie die chemische Analyse, für mich bei der Beurteilung dieser Weine, die völlig normale Beschaffenheit des Extraktes mit von ausschlaggebender Bedeutung war. Der Verlauf der Gerichtsverhandlung bestätigte die Richtigkeit meiner Auffassung, indem sogar die Naturreinheit der Weine eidlich erhärtet wurde.

Eine Vorbedingung bei der Heranziehung dieses neuen Gesichtspunktes zur Beurteilung der Weine ist naturgemäß, daß der Wein völlig vergoren ist, da erfahrungsmäßig hierbei auch schon kleinere Mengen von unvergorenem Zucker einen störenden Einfluß ausüben können. Weiter ist die Frage zu prüfen, ob nicht eine krankhafte Veränderung des Extraktes durch die Entwickelung von Krankheitsfermenten, wie beispielsweise Essigstich, Auftreten von Kahmen u. s., stattgefunden hat. Für die Beantwortung dieser Frage gibt ja die chemische Analyse meist einen sicheren Aufschluß.

Ein weiterer Punkt, der in dieser Hinsicht eine besondere Beachtung verdient, ist die Frage nach einer etwaigen Verwendung von Obst- bezw. Birnenwein. Letzterer findet bekanntlich wegen seines Extraktreichtums leider noch immer eine ausgedehnte Verwendung zu Fälschungszwecken; da nach meinen Erfahrungen auch das Extrakt dieser unerlaubten Verschnittweine eine ziemlich normale Beschaffenheit zeigt, so wäre die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß in diesem besonderen Falle durch ein normal aussehendes Extrakt ein unverdächtiger Wein vorgetäuscht werden könnte. Zum Glücke bietet aber bei derartigen Fälschungen, wo auch meistens die chemische Analyse versagt, gerade die Kostprobe ein vorzügliches Mittel zur Erkennung solcher Obstweinverschnitte. Nun könnte man hier einwenden, daß es nicht Aufgabe des Chemikers sei, ein Urteil auf Grund der Kostprobe abzugeben. Wenn ich auch weit davon entfernt bin, dem Weinanalytiker eine ausschlaggebende Bedeutung bei der Beurteilung eines Weines auf Grund der Kostprobe einzuräumen, so wäre es doch andererseits sehr zu begrüßen, wenn seitens der Nahrungsmittelchemiker, wie bei der Untersuchung der meisten anderen Nahrungs- und Genußmittel, auch bei der Prüfung des Weines die äußere Beschaffenheit (Farbe, Geruch und Geschmack) mehr gewürdigt würde. In vielen Fällen wird der nur halbwegs in der Weinprobe ausgebildete Chemiker schon bei der Kostprobe diejenigen Merkmale herausfinden, auf welche er bei der Analyse einen besonderen Wert zu legen hat, um eine Beanstandung aussprechen zu können. Aber auch auf der anderen Seite wäre es bei genügender Würdigung der Kostprobe im Zusammenhalt mit der chemischen Analyse unmöglich, daß sogar notorischen Naturweinen eine ganz falsche Beurteilung zuteil werden könnte. So ist es beispielsweise vorgekommen, daß ein ganz hervorragendes Edelgewächs der Pfalz,

ein Forster Jesuitengarten, feinste Beerenauslese, wohl in Verkennung der in der Pfalz erzielten Edelgewächse, und vielleicht auch aus dem Grunde, weil es in der Pfalz gewachsen war, beanstandet wurde, indem er zu einem Süßwein (Dessertwein) von allerdings guter Qualität herabgewürdigt wurde. Derartige unzutreffende Beurteilungen sind natürlich nicht dazu angetan, das Ansehen der Weinchemie zu heben, ganz abgesehen von der schweren Schädigung der betreffenden Produzenten.

Unter Berücksichtigung der Ihnen dargelegten Punkte erblicke ich daher in der physikalischen Beschaffenheit des Weinextraktes ein zuverlässiges Mittel, um die Natur der uns vorgelegten Weine richtig zu erkennen und diese dann dem Geist des Gesetzes entsprechend in die eine oder andere Gruppe zu verweisen. Es wäre schon viel gewonnen, wenn auch Ihrerseits, m. H. auf diesen neuen Gesichtspunkt bei der Beurteilung der Weine ein besonderes Gewicht gelegt würde, und ich zweifle nicht daran, daß es dann gelingen würde, eine weitere Reinigung des Marktes von den noch vielfach unter falscher Flagge segelnden Kunstprodukten im Sinne des § 3 des Weingesetzes herbeizuführen.

Um aber jedem Mißverständnis gleich von vornherein zu begegnen, möchte ich ausdrücklich betonen, daß es selbstverständlich nicht angängig erscheint, auf dieses Kriterium allein hin eine Beanstandung mit Sicherheit auszusprechen, sondern daß es hierzu noch weiterer Merkmale bedarf, seien diese nun in der chemischen Analyse oder in der Kostprobe begründet.

Diskussion:

Dr. Möslinger hat sich schon seit 13 Jahren mit der Beschaffenheit der Weinextrakte beschäftigt. Bei der Beurteilung der Weine nach der Beschaffenheit des Extraktes komme eine Reihe von Umständen zur Geltung, die das Verfahren sehr stark beeinflußten. Es sei zuzugeben, daß das Verfahren eine Ergänzung der eigentlichen Untersuchung bilden könne, aber nur in der Hand dessen, der seinen Blick durch eine sehr große Menge von Einzelbeobachtungen und Einzelerfahrungen geschärft habe. Außer den vom Vortragenden erwähnten Umständen, die die Extraktbeschaffenheit beeinflußten, spiele vor allem auch das Altersstadium des Weines eine wichtige Rolle; ferner sei die Extraktbeschaffenheit der Weine verschiedener Gebiete und auch verschiedener Jahrgänge sehr verschieden. Mit Bezeichnungen wie „normal", „abnorm", „nicht ganz normal", wie sie der Vortragende gebraucht habe, sei für einen Dritten nicht viel anzufangen. Er habe seit einigen Jahren eine Klassifikation der Extrakte nach einem Punktsystem versucht, wobei 5 verschiedene Eigenschaften des Extraktes zu entsprechendem Ausdrucke gelangten. Wenn auch das Verfahren dadurch an Ausdrucksfähigkeit und Greifbarkeit, namentlich der zahlreichen Zwischenzustände und Übergänge, gewonnen habe, so komme ihm doch nur ein Ergänzungs- aber kein selbständiger Wert zu, weil ihm ein viel zu freier Spielraum für die Subjektivität des Beobachtens innewohne. Das Verfahren verdiene zwar Ausbau, doch sei gegenwärtig noch größte Vorsicht bei seiner Verwendung geboten.

Prof. Rupp teilt mit, daß der Verband der Gewürzmüller bei Safranpulver, das auf Porzellanwalzen gemahlen wurde, Erhöhung des zulässigen Sandgehaltes auf 2 % wünsche. Er halte diese Forderung für unberechtigt.

Der Vorsitzende schließt die Versammlung mit Worten herzlichen Dankes an alle Mitwirkenden.

Professor Rupp dankt dem Vorsitzenden für seine Mühewaltung bei der Leitung der Beratungen und fordert die Anwesenden zu einem dreimaligen Hoch auf ihn auf.

Nach einem Gabelfrühstück unternahmen die Teilnehmer eine Wagenfahrt nach den Kläranlagen und dem Frankfurter Wasserwerk, woselbst Dr. Tillmans und Dr. Popp die Führung und Erklärung übernahmen.

Abends fand gesellige Zusammenkunft auf dem Forsthause statt.

Die Besichtigung der städtischen Abwasser-Kläranlage wurde eingeleitet durch folgenden Vortrag:

Die Abwasser-Kläranlage in Frankfurt a. M. und die dort bezüglich der Abwässerreinigung, Beseitigung und Verwertung der Rückstände gemachten Erfahrungen.

Von

Dr. J. Tillmans-Frankfurt a. M.

M. H.! Die Beseitigung der Abwässer ist neben der Versorgung mit einwandfreiem Trinkwasser eine der wichtigsten Aufgaben der modernen Städtehygiene geworden. Früher ließ man die städtischen Abwässer allgemein ganz ungereinigt den Flüssen zufließen; denn von jeher sind die Flußläufe von den Menschen als Rezipienten für die Abfallstoffe betrachtet worden, und dies ist einer der Gründe dafür, daß alle menschlichen Niederlassungen, von den Hütten und Höhlen des prähistorischen Menschen bis zu den wo und wann auch immer in späterer Zeit gegründeten Städten, an Flußläufen oder in deren nächster Nähe angelegt sind.

Erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit, nämlich einigen Jahrzehnten, ist man sich bewußt geworden, daß diese Art der Abwasserbeseitigung aus hygienischen, ästhetischen und ökonomischen Gründen zu den schwerwiegendsten Bedenken Veranlassung gibt.

Manche Städte sind auch heute noch auf die Versorgung mit Flußwasser zu Trinkzwecken angewiesen, das allerdings dann durch Filtration von dem größten Teil seiner Schmutzstoffe und Keime befreit wird. Abgesehen davon aber, daß das Filter die gelösten Schmutzstoffe nicht entfernt, Stoffe, deren Anwesenheit in einem Trinkwasser geeignet ist, dieses unappetitlich zu machen, schafft auch eine größere Verschmutzung des Flußwassers eine höhere Wahrscheinlichkeit, daß dennoch Krankheitskeime durch das Filter mit in das Reinwasser gelangen, da die Filter bekanntlich keine völlig keimdichten Apparate sind. Auch in den Städten, in denen das Flußwasser nicht zur Wasserversorgung dient, wird es dennoch vielfach zum Baden, Waschen, Straßensprengen und anderen Zwecken benutzt. Es liegt auf der Hand, daß auch für diese Zwecke eine Verschmutzung des Flußwassers mit menschlichen Abfallstoffen Gefahren für die Gesundheit mit sich bringen kann. Die dem Flusse zugeführten Schmutzstoffe werden nun zwar in einem wasserreichen und schnellfließenden Vorfluter infolge der bekannten Selbstreinigung schnell unschädlich gemacht. Handelt es sich aber um einen kleinen Fluß — die Zahl der Städte, die in der glücklichen Lage sind, über einen wasserreichen Flußlauf zu verfügen, ist eine verhältnismäßig beschränkte —, so ist meistens die Folge des fortgesetzten Einleitens von Schmutzstoffen die Verschlammung des Flusses, weil die die Selbstreinigung bewirkenden Kräfte für die Verarbeitung der dem Flusse zugemuteten Schmutzmengen nicht ausreichen. Noch heute gibt es in Deutschland viele kleineren Flüsse, die innerhalb und in der nächsten Umgebung der Städte einen sehr verschmutzten und unästhetischen Anblick darbieten. Endlich wird durch die Verunreinigung der Flüsse auch die Fischzucht geschädigt, da durch eine stärkere Verschmutzung eines Flußlaufes mit derartigen Abfallstoffen die Fische in großen Massen zugrunde gehen.

Aus diesen Erwägungen ergibt sich deshalb, daß die städtischen Abwässer vor dem Ablassen in die Flußläufe ausreichend gereinigt werden müssen.

Wie die Stadt Frankfurt a. M. in allen großen Fragen der Städteentwickelung stets eine führende Rolle eingenommen hat, so war sie auch die erste Stadt nicht nur Deutschlands, sondern sogar des gesamten Kontinents, die eine Anlage zur Reinigung ihrer Abwässer gebaut hat.

Welche Systeme stehen nun zur Reinigung derartiger Abwässer zur Verfügung? Es sind eine ganze Reihe von Verfahren vorgeschlagen, von denen aber nur drei größere Bedeutung erlangt und sich in der Praxis bewährt haben, nämlich

1. die Reinigung auf mechanischem Wege mit oder ohne Zusatz von Chemikalien,
2. das biologische Reinigungsverfahren und
3. das Berieselungsverfahren.

Von diesen Verfahren ist das Berieselungsverfahren zweifellos das wirksamste, dann folgt das biologische Verfahren, während die mechanischen Reinigungsverfahren erst an letzter Stelle stehen.

Die Frage aber, welches der drei Verfahren am zweckmäßigsten für die Reinigung der städtischen Abwässer in Anwendung gebracht wird, kann nicht generell für alle Städte beantwortet werden, sondern nur von Fall zu Fall unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Umstände. Neben der Größe und Art der Stadt, ob Fabrikstadt oder nicht, und den örtlichen Verhältnissen, ob billiges Land in größerer Ausdehnung zur Verfügung steht oder nicht, ob die etwa abfallenden Rückstände in einwandfreier Weise beseitigt werden können u. s. w., hängt die Entscheidung über das zu wählende Reinigungsverfahren vor allem ab von der Größe d. i. der Wassermenge und Stromgeschwindigkeit des Flusses, in den die Abwässer abgeleitet werden sollen. Bei einem kleinen, wasserarmen Flusse muß eine ausgiebigere Reinigung gefordert werden, während ein größerer Fluß beträchtliche Mengen von Schmutzstoffen durch seine selbstreinigende Kraft in kurzer Zeit vernichtet.

Nach von Pettenkofer werden in einem Flusse mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 0,6 Sekundenmeter, in dem das Kanalwasser mindestens 15-fach verdünnt wird, die Schmutzstoffe des Kanalwassers durch Selbstreinigung unschädlich gemacht. Für den Main bei Frankfurt wird diese Mindestforderung hinsichtlich der Verdünnung selbst bei niedrigem Wasserstande noch um das 10-fache nach oben überschritten. — Die Geschwindigkeit läßt sich infolge der 1883—1886 zwischen Frankfurt und Mainz erfolgten Kanalisierung des Maines nicht genau angeben. Sie beträgt bei niedrigem Wasserstande etwa 0,60 Sekundenmeter bei gestautem Flusse, bei niedergelegten Wehren 0,90 Sekundenmeter. Bei höheren Wasserständen steigt die Geschwindigkeit natürlich mit der Zunahme des Wassers an. Die Verdünnung ist daher eine so große, daß für Frankfurt eine mechanische Reinigungsanlage als vollkommen ausreichend erachtet werden muß. Daß der Main durch die Abwässer Frankfurts nur in kaum nachweisbarer Weise verunreinigt wird, und daß diese Verschmutzung schon eine kurze Strecke unterhalb des Einflusses der Abwässer überhaupt nicht mehr nachweisbar ist, dafür werde ich Ihnen weiter unten Belege anführen.

Ich will Ihnen nun zunächst, m. H., eine kurze Beschreibung der Anlage in ihrer geschichtlichen Entwickelung geben und dann auf die hier ausgeführten Versuche und Untersuchungen näher eingehen.

I. Beschreibung der Kläranlage[1]).

A. Die alte Anlage.

Die Kanalisation Frankfurts wurde im Jahre 1867 begonnen; 1871 wurde auf Grund eines Gutachtens v. Pettenkofer's auch der Anschluß von Wasserklosetts an das Kanalnetz genehmigt. Die Abwässer wurden ungefähr an der Stelle, an der heute das Elektrizitätswerk steht, in den Main abgelassen.

Infolge von Beschwerden aber über die Verunreinigung des Maines von seiten unterhalb Frankfurts gelegener Ortschaften verlangte die Königliche Regierung von der Stadt die Reinigung der Abwässer durch Rieselfelder.

Die Stadt, die sich schon seit 1873 mit dem Gedanken trug, die Ausflußstelle mehr nach unterhalb zu verlegen und die Abwässer vor Auslaß in den Main von den groben Verunreinigungen zu befreien, vertrat aber demgegenüber die Meinung, daß für Frankfurt eine mechanische Anlage genüge, ein Standpunkt, dem die Regierung nach langen Verhandlungen unter der Voraussetzung beitrat, daß die mechanische Reinigung durch Zusatz von Chemikalien verstärkt werde. Am 31. Oktober 1882 wurde das von der Stadt vorgelegte Projekt genehmigt. Aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen wurde als Ort für die Anlage eine Stelle am linken Mainufer unterhalb des Vorortes Niederrad bestimmt, trotzdem dann das Frankfurter Kanalwasser, da Frankfurt ja auf dem rechten Mainufer liegt, mittels Düker unter dem Main hergeleitet werden mußte. Ferner entschied man sich aus einer Reihe von Gründen dafür, die Klärbecken tief zu legen, so daß das Kanalwasser in freiem Gefälle zur Kläranlage fließen konnte, aber noch genügend freien Abfluß zum Maine besaß. Durch die Tieflegung wurden umfangreiche Ausschachtungsarbeiten und eine Übermauerung der Klärbecken nötig, die aber anderseits den Vorteil hatte, daß die Anlage vor den Einflüssen von Frost, Regen und Wind etc. geschützt war.

Ich bitte Sie nun, m. H., in dem Ihnen übergebenen Werk von Kölle und Uhlfelder die Skizze auf S. 4 von der alten Anlage aufzuschlagen.

Der linksmainische Sammelkanal mündete neben dem rechtsmainischen, unter dem Main hergeführten in dem 6 m breiten Sandfange. Hier findet eine Verlangsamung der Wassergeschwindigkeit auf ungefähr $^1/_{10}$ der Geschwindigkeit im Kanalnetz statt. Die Folge davon ist, daß die schweren und groben Stoffe, vor allem Sand, etc. sich zu Boden setzen. Das Wasser floß dann unter einer 40 cm tief eingetauchten Platte durch, wodurch der größte Teil der schwimmenden Stoffe wie Fäkalien, Papier u.s.w. zurückgehalten wurden. Die durchgegangenen Schwimmstoffe wurden dann mit Hilfe von schräg gestellten, aus Eisenstäben mit je 25 mm Zwischenräumen hergestellten Rechen zurückgehalten. Das so vorgereinigte Wasser trat nun in den Mischraum ein, in dem die in 2 Rohrleitungen aus dem Maschienenhause zufließenden Lösungen der Chemikalien (meist Kalkmilch und schwefelsaure Tonerde) zugemengt wurden. Von da ab floß das Wasser in die ebenfalls 6 m breite Einlaufgalerie, in der sich schon ein Teil der Schwebestoffe abschied und von dort in die 4 parallel mit dem Main gelegenen 82,4 m langen Klärbecken. Hier wurde die Geschwindigkeit des Wassers nochmals auf $^1/_{10}$, also insgesamt auf $^1/_{100}$ der ursprünglichen Geschwindigkeit im Siel reduziert. Infolgedessen setzten sich hier auch noch die feineren suspendierten Stoffe zu Boden und das Abwasser trat, von dem größten Teil seiner Schmutzstoffe befreit, in die Ablaufgalerie und von da in den Main ein.

---

[1]) Vergl. Kölle und Uhlfelder, Die Reinigung der Abwässer in Frankfurt a. M. Besondere Schrift, herausgegeben vom städtischen Tiefbauamte Frankfurt, 1903.

Die Klärbecken waren 82,4 m lange, etwa 5,5 m breite Becken, die am Einlauf einen zweiteiligen durch vollkommen unter Wasser liegende Schieber verschließbaren Wehrrücken besaßen, über den das Wasser in dünnem Strahle in die Kammer floß. Der Auslauf erfolgte ebenfalls über einen zweiteiligen Wehrrücken, der durch Schützen die Kammern von der Auslaufgalerie und dem Maine abspeeren konnte. Außerdem hatte die Auslaufseite der Becken einen Unterwasserschieber und einen Oberwasserschieber, die zum Entleeren der Kammern dienten. Die Sohle der Kammern war gewölbt, ihr Gefälle vom Einlauf zum Ablauf betrug 1:80. Am Ablauf war in der Sohle der Becken eine Vertiefung, ein sogenannter Pumpsumpf angebracht, der zum Entfernen des Schlamms vermittels Abpumpens aus einer in den Sumpf hineinragenden Rohrleitung diente. Die Ablaufgalerie war 3 m breit und lief aus in den 1,40 m breiten, runden Ablaufkanal, der bis in die Mitte des Mainstromes führte. Bei Hochwasser wurde er mittels einer Klappe und eines Schiebers vom Main abgeschlossen.

Die Entfernung der im Sandfang niedergeschlagenen Rückstände geschah mit Baggerschaufeln, die mit der Hand bedient wurden. Ebenso wurde der Rechen von Arbeitern durch Harken mit langen Stielen von den Schmutzstoffen befreit, die in eine Rinne gekratzt wurden. Die Bagger und Rechenrückstände würden dann in Kübeln nach den Lagern abgefahren.

Auch die Reinigung der Zulaufgalerie, in der sich infolge ihrer Breite und der Art des Einlaufs des Wassers in die Kammern schon eine große Menge Schlamm niederschlug, geschah mit der Hand durch Baggerschaufeln. Alle 4 Wochen mußte jedoch eine gründliche Reinigung der Einlaufgalerie erfolgen, bei der die Anlage außer Betrieb gesetzt werden mußte.

Die Reinigung einer Kammer erfolgte auf folgende Weise: Die Kammer wurde von der Einlaufgalerie abgeschlossen und das Wasser dann durch den am Auslauf befindlichen Oberwasserschieber bis auf das Niveau des Ablaufkanals abgelassen. Dann wurde das übrige Wasser bis auf den Schlamm durch den Unterwasserschieber in einen unter der Ablaufgalerie liegenden Entleerungskanal abgelassen, von wo es in die Einlaufgalerie zurückgepumpt wurde. Der in der Kammer verbleibende Schlamm wurde dann durch Schlammpumpen abgesaugt. Dabei mußte der weiter entfernt liegende Schlamm durch Schieben mit Schaufeln dem Pumpensumpf zugeführt werden.

Die Menge der zugesetzten Chemikalien wechselte mit dem Grade der Verunreinigung des Wassers. Man unterschied 8 verschiedene Verschmutzungsgrade, die vor dem jedesmaligen Zusatz der Chemikalien in der Weise ermittelt wurden, daß von einem Arbeiter 1 l Abwasser mit 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 und 400 ccm Tonerdesulfat (enthaltend 1 g Tonerdesulfat mit 14% löslicher Tonerde im Liter) und mit 12,5, 25, 37,5 50, 62,5 75, 87,5 und 100 ccm Kalkmilch (enthaltend 1 g Ätzkalk im Liter) versetzt und nach dem Umrühren beobachtet wurde, bei welchem Zusatz sich der Niederschlag am besten absetzte. Der gefundene Grad wurde dann in das Maschinenhaus gemeldet und hier dementsprechend die Chemikalienlösungen für den Zusatz hergestellt.

An Gebäuden hatte die alte Anlage, ebenso wie die neue das Verwaltungsgebäude, das Maschinenhaus mit den verschiedenen Kesseln, Pumpen und den sonstigen maschinellen Einrichtungen, ein Wohnhaus für Betriebsbeamte und ein Haus mit Räumen für die Arbeiter. Ferner gehörten zu der Anlage die Schlammlager und der Versuchsgarten.

Die Anlagekosten betrugen 707000 Mk., die sich aber durch Neuanschaffungen und Verbesserungen bis zum 1. April 1902 auf 859400 Mk. erhöhten.

Die Betriebskosten betrugen im Geschäftsjahre 1901 148600 Mk., denen aber 3800 Mk. Einnahmen durch Verkauf von Rückständen und landwirtschaftlichen Produkten, die auf der Kläranlage gezogen waren, gegenüberstanden, so daß eine Ausgabe von 144800 Mk. oder 0,56 Mk. pro Kopf der Bevölkerung verblieb. In diesen Betrag sind die Kosten für die Chemikalien miteingeschlossen, die durchschnittlich jährlich 45000 Mk. oder 0,17 Mk. pro Kopf betrugen.

B. Die heutige Anlage.

Bei den zahlreichen chemischen Untersuchungen des ungereinigten und gereinigten Abwassers (vergl. weiter unten) hatte sich herausgestellt, daß die Wirkung der Chemikalien auf den Kläreffekt eine außerordentlich geringe ist und daß rein mechanisch ohne Verwendung von Chemikalien ebensogut geklärt werden kann.

Deshalb wurde im September 1902 der Chemikalienzusatz mit Genehmigung der Königlichen Regierung eingestellt, dagegen verlangte die Regierung eine Vergrößerung der Kläranlage. Die ursprünglich vorgeschriebene Geschwindigkeit des Abwassers in den Kammern von 4 mm pro Sekunde hatte sich nämlich infolge des Wachstums der Stadt und der dadurch erfolgten Vermehrung der Abwässer nach und nach erhöht, so daß nach Ansicht der Aufsichtsbehörde die vorhandenen vier Kammern für eine ausreichende Reinigung der Abwässer nicht mehr genügten. Auf die große Länge von 82 m wurde dagegen kein Gewicht gelegt, so daß die Kammern halbiert werden konnten. Danach wurde die Anlage in 14 Kammern zu je 40,6 m Länge umgebaut, wobei dann die Einlaufgalerie in die Mitte der Anlage verlegt werden mußte, was auch die Verlegung des Sandfanges, der Rechen und der Einlaufkanäle zur Folge hatte, so daß also je 7 Kammerpaare rechts und links von der Einlaufgalerie entstanden sind, die das Wasser in entgegengesetzter Richtung durchfließt. Ebenso wurde dadurch der Bau einer zweiten Ablaufgalerie erforderlich, die mit der ersten durch einen parallel mit den Klärbecken gelegten übermauerten Kanal in Verbindung steht.

Bei der Umänderung war gleichzeitig das Augenmerk darauf gerichtet, die Einrichtungen so zu gestalten, daß die Reinigung der Rechen, des Sandfanges und die Entfernung des Schlammes aus den Kammern so weit als möglich maschinell vollzogen werden konnte, so daß eine Berührung der Arbeiter mit den Rückständen in Wegfall kam.

Die umgebaute Anlage hat also, wie Sie aus der Skizze auf S. 19 der Schrift von Kölle und Uhlfelder ersehen wollen, folgendes Aussehen: Der linksmainische Hauptsammler vereinigt sich kurz vor dem Eintritt in die Kläranlage mit dem unter dem Main hergeführten rechtsmainischen Hauptsammler. Der Einlaufkanal geht allmählich in den 8,8 m breiten und 2,85 m tiefen Sandfang über. Die hier abgeschiedenen Stoffe werden durch eine Baggermaschine, die vom einen Ende des Sandfangs zum anderen Ende fortbewegt werden kann, ausgebaggert und auf ein Transportband geworfen, das die Rückstände in Wagen kippt.

Hinter den Sandfang sind die drei Rechen eingebaut. Diese haben gegenüber der alten Anlage eine vollständige Umänderung erfahren. Das von dem hiesigen Stadtbauinspektor Uhlfelder erfundene System gestattet ein vollkommen selbsttätiges Arbeiten. Die Rechen, die einen Durchmesser von 6 m und eine Breite von 2 m haben, stellen gleichsam Räder mit je 5 Schaufeln dar, wie Sie aus Abbildungen 27 auf S. 37 der Ihnen übergebenen Schrift ersehen können. Diese Schaufeln bestehen aus nebeneinander gelegten Eisenstäben, die einen Abstand von je 10 mm haben. Die Schaufeln streichen dem Strom entgegen durch das Wasser und holen die Schwimmstoffe heraus. Eine Bürste streicht dann die abgefangenen Stoffe auf ein Transportband, das die Rückstände in einen Wagen kippt. Die mit Sandfang- und Rechenrückständen gefüllten Wagen werden durch einen Aufzug nach oben befördert und von hier auf einem besonderen Geleis nach den Lagern abgefahren.

Die Einlaufgalerie hat nur eine Breite von 2 m gegenüber 6 m der alten Ein-

laufgalerie, wodurch die Niederschläge hier infolge der erhöhten Geschwindigkeit gegen früher sehr reduziert sind.

Die 40,6 m langen Kammern haben je 7,5 m vom Ein- und Ablauf entfernt zwei Pumpensümpfe. Die Kammersohle ist so gestaltet, daß sie in der Mitte erhöht ist und mit einem Gefälle von 1 : 10 zu den Sümpfen abfällt. Mit demselben Gefälle senkt sich die Kammersohle vom Ein- und Ablauf zu den Sümpfen ab. Diese Gestaltung der Kammersohle hat den Zweck, daß der Schlamm von selbst zu den Sümpfen, aus denen er abgepumpt wird, nachgleitet und so ein Nachschieben mit Schaufeln, wie bei der alten Anlage, überflüssig wird.

Der Einfluß des Wassers in die Becken erfolgt durch je zwei breite, vollkommen unter Wasser liegende, durch Schützen verschließbare Öffnungen. In der alten Anlage floß das Wasser über einen Wehrrücken in die Kammer ein, was aber den Mißstand gezeitigt hatte, daß, wenn viel Wasser zufloß, dieses mit ziemlicher Gewalt in die Becken strömte, dadurch das Wasser in Bewegung brachte und den am Einlauf schon abgelagerten Schlamm zum Teil wieder aufwirbelte. Die neue Einrichtung ermöglicht ein vollkommen ruhiges Einfließen des Wassers, ohne daß ein Aufwirbeln des Schlammes am Einlauf erfolgt.

Der Auslauf erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der alten Anlage über einen doppelten, durch Schützen verschließbaren Wehrrücken. Außerdem befinden sich am Ablauf zu Spülzwecken zwei Unterwasserschieber. Am Einlauf befindet sich in geringer Höhe über der Sohle ein Unterwasserschieber, der zum Ablassen des Wassers bei Entleerung einer Kammer dient. Die neu erbaute Ablaufgalerie ist 1,30 m breit, die alte wurde von 3 auf 2 m Breite reduziert, um sie leichter reinigen zu können. Der in den Main reichende Ablaufkanal blieb ebenso wie die Absperrungsvorrichtungen ungeändert.

Die Reinigung einer Kammer geschieht in folgender Weise: Die Kammer wird zunächst von der Einlaufsgalerie abgeschlossen und dann das Wasser, solange es abläuft, über das Überfallwehr an der Ablaufgallerie abgelassen. Das Ableiten des übrigen Wassers geschieht dann durch eine unter der Einlaufgalerie liegende 30 cm weite Rohrleitung und zwar wird das Wasser durch die eben erwähnten, am Einlauf befindlichen Unterwasserschieber in eine andere Kammer abgelassen, bei deren Betrieb es nochmals mitgeklärt wird. Dieses heutige System hat gegenüber dem der alten Anlage den Vorzug, daß die Kosten für die Abpumpung des Wassers vom Entleerungskanal in die Einlaufgalerie gespart werden. Der zurückbleibende Schlamm wird dann vermittelst einer Saug- und Druckpumpe durch eine Rohrleitung, die in die Pumpsumpfe hineinragt, in einen großen Kessel gesaugt und von hier nach den Schlammlagern gedrückt.

Bei Hochwasser im Main muß, um zu vermeiden, daß das Mainwasser in die Anlage eintritt, der Ablaufkanal vom Main abgesperrt werden. Das gereinigte Wasser wird dann durch Pumpen mittels besonderer Leitungen aus der Auslaufgalerie in den Main gepumpt.

Um zu Epidemie-Zeiten das Abwasser vor dem Einleiten in den Fluß desinfizieren zu können, sind gemauerte Behälter vorhanden, in die die Abwässer aus der Ablaufgallerie gepumpt werden würden. Hier können sie mit Chlorkalk oder anderen desinfizierenden Stoffen gemischt und dann nach dem Absitzenlassen in den Main abgepumpt werden.

Die Gesamtkosten des Umbaues betrugen 976 000 Mk. Die jährlichen Betriebskosten betragen zurzeit pro Kopf der Bevölkerung:

1. Für den eigentlichen Betrieb	0,45 M.
2. Zinsen und Tilgung des Anlagekapitals	0,25 „
3. Einlage in den Erneuerungsfond	0,05 „
4. Allgemeine Verwaltungskosten	0,10 „
Im ganzen	0,85 M.

Ich muß mich bei der Beschreibung der Anlage auf diese Angaben beschränken. Wegen der weiteren technischen Einzelheiten verweise ich Sie auf die mehrfach erwähnte Schrift von Kölle und Uhlfelder.

II. Die ausgeführten Versuche und Untersuchungen.

A. Über die Abwässerreinigung.

1. Wirkung verschiedener Chemikalien und Parallel-Versuche mit chemischer und rein mechanischer Klärung.

Sofort nach Inbetriebnahme der Anlage wurde die Abwasserreinigung in einer Anzahl von Versuchen studiert. In den Jahren 1887, 1888, 1889 und 1890 wurden durch Professor Lepsius vom hiesigen physikalischen Verein[1]) verschiedene Reihen von Klärversuchen unternommen, die in erster Linie den Zweck verfolgten, festzustellen, mit welchen Zusätzen das Abwasser am zweckmäßigsten gereinigt werde.

Es wurden vom ganz ungereinigten Kanalwasser, von dem vorgereinigten nach Zumischung der Chemikalien und dem Auslaufwasser an bestimmten Tagen mittags 12 Uhr Proben entnommen, wobei die zur Untersuchung verwendeten Proben aus einer Reihe von Einzelproben, die vom Grunde, aus der Mitte und von der Oberfläche genommen waren, gemischt wurden. Gröbere Fäkalmassen wurden sorgfältig verrieben.

Versuch 1—3 wurde in der Weise angestellt, daß auf jedes Liter Abwasser 0,180 g Tonerdesulfat (mit 21% löslicher Tonerde) und 0,04 g Kalk in Form von Kalkmilch zugesetzt wurden. Der dabei ausgeschiedene Gips und das entstehende Tonerdehydrat bildeten einen flockigen, voluminösen Niederschlag, der beim Niederfallen die suspendierten Stoffe mitriß. Der folgende Versuch wurde mit Kalkmilch allein ohne Tonerdesulfat ausgeführt, wobei der doppeltkohlensaure Kalk, ferner die freie Kohlensäure und sonstige gelöste kohlensaure Salze kohlensauren Kalk ausschieden. Bei Versuch 5 wurde ohne Anwendung von Chemikalien rein mechanisch geklärt. Versuch 6 und 7 wurden unter Verwendung von Eisenvitriol und Kalk als Fällungsmittel ausgeführt. Die dabei vor sich gehende Umsetzung ist der der Tonerdesulfat-Kalk-Fällung ganz analog. Es scheidet sich Gips und das flockige Eisenoxydulhydrat aus. Bei diesen Versuchen wurden auch Tagesdurchschnittsproben des Abwassers untersucht.

Durch die Verwendung der bisher genannten Chemikalien wird der sich in den Becken absetzende Schlamm mit Stoffen beschwert, die für die Verwendung desselben zu Düngezwecken Ballast darstellen. In dem folgenden Versuche verwandte Lepsius deshalb Phosphorsäure und Kalk in der Hoffnung, daß die Phosphorsäure vollkommen in den Schlamm übergehen und dieser somit an diesem für die Landwirtschaft sehr wichtigen Stoff reicher und damit wertvoller werde. Der Zusatz zu einem Liter zu klärenden Wassers betrug 17,56 mg rohe

[1]) Jahresbericht des physikalischen Vereins Frankfurt a. M. 1887/88, 1888/89 u. 1889/90.

Phosphorsäure und 110,4 mg Kalk. Dabei entsteht der unlösliche phosphorsaure Kalk. Gleichzeitig kann aus den Magnesium- und Ammoniumsalzen des Kanalwassers das unlösliche Ammoniummagnesiumphosphat entstehen.

Die Ergebnisse dieser Versuche waren folgende:

1 Liter Wasser enthielt mg	Ungereinigtes [1]) Kanalwasser. (Mittel aus Versuch 1-8)	Geklärtes Abwasser				
		Versuche 1—3	Versuch 4	Versuch 5	Versuche 6 und 7	Versuch 8
		Tonerdesulfat und Kalk	Kalk	Ohne Chemikalien	Eisenvitriol und Kalk	Phosphorsäure und Kalk
Gelöste Stoffe im ganzen	898	865	836	683	1006	675
Mineralstoffe (Glührückstand) .	381	582	503	375	585	335
Organische Stoffe (Glühverlust)	517	282	333	308	422	340
Stickstoff	75	58	68	34	103	35
Organischer Stickstoff . . .	11	7	23	4	8	0
Ammoniak-Stickstoff	63	51	45	30	95	35
Oxydierbarkeit (mg Sauerstoff)	18	13	4	10	9	11
Suspendierte Stoffe . .	1164	158	119	155	116	79
Mineralstoffe (Glührückstand) .	387	69	20	63	76	69
Organische Stoffe (Glühverlust)	806	89	99	92	39	10
Organischer Stickstoff . . .	45	4	4	10	1,5	10
Keimgehalt pro ccm [2]) . . .	3 051 250	378 800	17 500	3 354 250	641 700	324 000

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

a) Hinsichtlich der gelösten Stoffe. Diese werden, wie zu erwarten war, nur in sehr geringem Maße abgeschieden. Der Gehalt an gelösten mineralischen Stoffen steigt natürlich bei der chemischen Klärung. Hinsichtlich der organischen gelösten Stoffe verhält sich am günstigsten die Tonerde-Kalk-Klärung, am wenigsten günstig die mit Eisensulfat und Kalk.

b) Hinsichtlich der suspendierten Stoffe. Die Art der Klärung, ob mit Tonerdesulfat und Kalk, mit Kalk, ohne Chemikalien, mit Eisenvitriol und Kalk, oder mit Phosphorsäure und Kalk ist von wenig erheblichem Einfluß auf die Abscheidung der suspendierten Stoffe. Die organischen suspendierten Stoffe, auf die es ja hauptsächlich ankommt, werden am besten bei der Phosphorsäure-Kalk-, am schlechtesten bei der Kalkklärung entfernt.

c) Hinsichtlich der Stickstoffverbindungen. Die suspendierte Stickstoffsubstanz wird überall in reichlichem Maße abgeschieden. Die gelösten Stickstoffverbindungen werden im allgemeinen nicht entfernt. Am ungünstigsten ist auch hier das Ergebnis bei der Eisensulfatkalkklärung und der Klärung mit Kalk allein.

Bei der Kalk-Klärung werden also die suspendierten Stoffe am wenigsten gut abgeschieden, während bei der Eisensulfat-Kalk-Klärung am ausgiebigsten entfernt werden; dagegen bleibt dieses Verfahren überall hinsichtlich der gelösten Stoffe im Rückstand. Die Klärung mit Phosphorsäure und Kalk ist nach den vorliegenden Zahlen bezüglich des Kläreffektes entschieden die beste; es zeigte sich aber, daß die

[1]) Wegen der außerordentlich großen Schwankungen der Zahlen für das ungereinigte Kanalwasser ist aus allen Versuchen das Mittel berechnet worden.

[2]) Die bakteriologischen Untersuchungen sind von Sanitätsrat Dr. Libbertz ausgeführt.

Phosphorsäure zu einem beträchtlichen Teil sich im Ablaufwasser befand und somit verloren ging. Da nun aber die kostspielige Phosphorsäureklärung nur dann praktisch angewendet werden konnte, wenn die Phosphorsäure zum allergrößten Teil im Schlamm wieder erhalten wurde, so war dieses Verfahren auszuschalten.

Von chemischen Klärmethoden erwies sich danach im großen und ganzen die Tonerde-Kalk-Klärung als die zweckmäßigste, die dann in der Tat jahrelang angewandt worden ist.

Im Jahre 1891 studierte Lepsius in drei Versuchen den Einfluß des Gehaltes von Tonerdesulfat an löslicher Tonerde auf den Kläreffekt. Er wandte drei verschiedene Tonerdesulfate mit 9, 11 und 14 % löslicher Tonerde an und fand, daß bei Verwendung des Sulfates mit 14 % löslicher Tonerde die besten Ergebnisse erhalten wurden. Von der Mitteilung der Zahlen sehe ich ab.

Diese ersten Lepsius'schen Versuche sind jedoch meines Erachtens aus mehreren Gründen nicht ganz einwandfrei, worauf auch, wie ich nachträglich erfahre, von anderer Seite schon hingewiesen ist. Einmal kann die Probenentnahme vor Sandfang und Rechen, wenn sie auch mit den allergrößten Vorsichtsmaßregeln geschieht, keine genaue Durchschnittsprobe liefern. Im ungereinigten Kanalwasser schwimmen nämlich Fäkalien, Papier u. s. w. in ganz unregelmäßiger Menge. Da ist es nun für die Zusammensetzung der entnommenen Probe von erheblichem Einfluß, ob man in dem relativ kleinen Wasserquantum einen, zwei oder mehr derartiger Stoffe mitbekommt und durch Verreiben im Wasser verteilen muß.

Sodann vergleicht Lepsius die um dieselbe Zeit einmal am Tage — nämlich mittags 12 Uhr — entnommenen Ein- und Ablaufwässer miteinander. Das Wasser gebraucht aber, um den Weg vom Einlauf zum Ablauf zurückzulegen, mehrere Stunden und ist zu den verschiedenen Stunden des Tages sehr verschieden zusammengesetzt, worauf ich noch weiter unten näher eingehen werde. Deshalb entspricht das Ablaufwasser von 12 Uhr mittags dem Einlaufwasser von etwa 9—10 Uhr morgens, und kann daher eigentlich nicht mit dem Einlaufwasser von 12 Uhr mittags in Vergleich gestellt werden. Dieser Umstand drückt sich besonders deutlich aus in dem ganz verschiedenen Gehalt des Ein- und Ablaufwassers an gelösten Stoffen.

Endlich geben die Lepsius'schen Zahlen für die Glühverluste nicht annähernd den Gehalt des Wassers an organischen Stoffen an, da er den Glühverlust in der Weise bestimmte, daß er den Abdampfrückstand zuerst über der Bunsen-Flamme und dann über dem Gebläse weiß brannte[1]). Bei diesem Verfahren wird natürlich der beträchtliche Gehalt des Abwassers an Kochsalz zum großen Teil mit als Glühverlust bestimmt.

Ein Ergebnis der Lepsius'schen Versuche aber, das von diesen Unregelmäßigkeiten unberührt bleibt, ist die Tatsache, daß die Chemikalien, sei es nun Tonerde und Kalk, Eisenvitriol, Phosphorsäure u. s. w., einen sehr geringen Einfluß auf die Beseitigung der Schwebestoffe haben. Die Entfernung dieser Stoffe durch die Kläranlage ist vielmehr in der Hauptsache der einfach mechanischen Wirkung der Klärbecken zuzuschreiben. Ebenso ist die Einwirkung der Chemikalien auf die gelösten Stoffe nur eine äußerst geringe.

Dieses letztere Ergebnis steht auch völlig im Einklang mit den schon früher gemachten Beobachtungen. In der ersten Ausgabe seines Werkes „Die Verunreinigung der Gewässer etc."[2]) sagt J. König z. B.:

---

[1]) Jahresbericht des physikalischen Vereins Frankfurt a. M. 1887/88, S. 55.

[2]) Berlin, bei Julius Springer, 1887, S. 74.

„Durch chemische und mechanische Fällungs- resp. Reinigungsmittel ist es im allgemeinen nur möglich die suspendierten Schlammstoffe zu fällen, denn ebensowenig wie für Ammoniak und Kali, ebensowenig besitzen wir für die gelösten organischen Stoffe durchgreifende Fällungs- und sonstige Reinigungsmittel. Die Fällung der gelösten organischen Stoffe kann nur in beschränktem Maße durch chemische Fällungsmittel unterstützt werden".

Im Jahre 1891 wurden durch Dr. Popp und Dr. Becker 2 Klärversuche unter Verwendung von schwefelsaurer Tonerde und Kalk bezw. schwefelsaurer Tonerde und Dolomit ausgeführt. Bei diesen Versuchen, bei denen die Probenentnahme am Einlauf ebenfalls mittags 12 Uhr erfolgte, wurde die Auslaufprobe entsprechend der ermittelten Geschwindigkeit des Wassers später genommen, sodaß es sich bei den Auslaufproben in diesen Fällen um Abwasser handelt, das den Einlaufproben entspricht. Die Ergebnisse waren folgende pro Liter:

		26. VI. 91 Klärung: Schwefelsauere Tonerde + Kalk		20. VII. 91 Schwefelsauere Tonerde + Dolomit	
		Einlaufwasser	Ablaufwasser	Einlaufwasser	Ablaufwasser
Suspendierte Stoffe	Gesamtmenge	319,5 mg	72,0 mg	633,0 mg	78,0 mg
	Mineralstoffe	118,0 „	24,0 „	266,0 „	5,0 „
	Organische Stoffe	201,5 „	48,0 „	367,0 „	73,0 „
	Stickstoff Gesamt-	9,6 „	4,0 „	76,7 „	8,0 „
	Stickstoff organischer	5,8 „	3,2 „	75,0 „	8,0 „
	Stickstoff Ammoniak-	3,8 „	0,8 „	1,7 „	0
	Oxydierbarkeit (mg Sauerstoff)	41,3 „	18,0 „	49,1 „	31,0 „
Gelöste Stoffe	Gesamtmenge	782,5 „	770,0 „	821,0 „	717,0 „
	Mineralstoffe	730,0 „	660,0 „	575,0 „	504,0 „
	Organische Stoffe	52,5 „	110,0 „	246,0 „	213,0 „
	Stickstoff Gesamt-	62,9 „	65,8 „	64,4 „	47,0 „
	Stickstoff organischer	1,5 „	0,7 „	3,9 „	5,0 „
	Stickstoff Ammoniak-	61,4 „	65,1 „	60,5 „	42,0 „
	Oxydierbarkeit (mg Sauerstoff)	57,0 „	13,7 „	42,4 „	6,1 „
Keime in 1 ccm		705 920	122 570	2 010 000	163 000

Diese Untersuchungen bestätigen das Ergebnis der Lepsius'schen Versuche hinsichtlich der geringen Wirkung der Chemikalien auf die gelösten Stoffe.

Im weiteren Verfolg dieser für die gesamte Abwässerreinigung hoch wichtigen Angelegenheit wurden in den Jahren 1899, 1900 und 1901 vom Tiefbauamte durch Professor Freund vom physikalischen Verein Parallel-Versuche mit chemischer und rein mechanischer Klärung ausgeführt.

Untersucht wurden sowohl Stundenproben als auch Tages-Durchschnittsproben des Ein- und Ablaufwassers, die jede Stunde hinter Sandfang und Rechen und am Ablauf entnommen wurden. Die letzteren wurden in der Weise gewonnen, daß die einzelnen Stundenproben gemischt wurden; von dieser Mischung wurde die Probe für die Untersuchung entnommen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Chemikalien statt wie im normalen Betriebe in der Einlaufgalerie in einer oder mehreren Kammern zugemischt wurden, während in den übrigen Kammern ohne Chemikalienzusatz geklärt wurde. In der folgenden Tabelle finden sich die Mittelzahlen aus den zahlreichen Untersuchungen der Tagesdurchschnittswässer. Auf die Mitteilung der Ergebnisse der Untersuchung von Proben einzelner Stunden oder bestimmter Tagesabschnitte verzichte ich. Zum Vergleich führe ich auch die bei den Lepsius'schen Klärversuchen mit schwefelsaurer Tonerde und Kalk einerseits und rein mechanischer Klärung andererseits erhaltenen Mittelzahlen an.

Art der Probe und Zeit der Untersuchung	Gelöste Stoffe							Suspendierte Stoffe						
	Gesamte Stoffe	Mineral-stoffe	Organische Stoffe	Oxydier-barkeit	Stickstoff			Gesamte Stoffe	Mineral-stoffe	Organische Stoffe	Oxydier-barkeit	Stickstoff		
					Gesamt-	flüch-tiger	orga-nischer					Gesamt-	flüch-tiger	orga-nischer
Lepsius (1887, 1888 und 1889).														
Ungeklärt	927	443	484	26,9	80,6	68,7	11,9	1390	435	955	120,8	56,8	2,4	54,4
Chemisch geklärt	948	706	230	16,5	66,5	59,4	7,2	122	53	65	12,5	6,9	4,9	2,4
Mechanisch geklärt	683	375	308	9,5	34,1	30,3	3,8	155	63	92	24,5	—	—	10,1
Abnahme in %														
Chemisch geklärt	0	0	52	38,6	17,5	13,5	39,5	91	88	93	89,6	87,8	0	95,5
Mechanisch geklärt	26	15	36	64,6	57,7	55,9	68,1	89	86	90	79.7	—	—	81,4
Freund (1899/1900). (Mittel verschiedener Versuche.)														
Ungeklärt	704	497	257	43,9	60,1	46,3	13,8	582	217	365	100,6	21,46	0,46	21,0
Chemisch geklärt	—	—	—	23,7	39,2	29,4	9,8	—	—	—	21,85	7,7	5,0	2,7
Mechanisch geklärt	645	499	146	32,6	43,5	32,9	10,6	226	83	143	27,5	5,9	1,7	4,2
Abnahme in %														
Chemisch geklärt	—	—	—	46	35	36	29	—	—	—	78	64	0	87
Mechanisch geklärt	8,4	0	43	26	28	29	23	61	62	61	73	72	0	80
Freund (1900/01). (Mittel aus 10 Versuchen.)														
Ungeklärt	623	395	228	32,9	38,9	26,0	12,9	536	244	292	69,9	19,0	1,8	17,2
Chemisch geklärt	592	398	194	30,6	42,8	29,7	13,1	193	97	96	24,2	5,5	1,3	4,2
Mechanisch geklärt	615	394	221	30,2	45,4	30,0	15,4	197	116	81	34,7	6,8	2,5	4,3
Abnahme in %														
Chemisch geklärt	5	0	15	7	0	0	0	64	60	67	65	71	28	75
Mechanisch geklärt	1,3	0,25	3,1	8	0	0	0	63	53	72	51	64	0	75

Besonders die letzte Versuchsreihe beweist zur Evidenz, daß die Abnahme an allen Stoffen bei der mechanischen Klärung durchweg ebenso hoch ist als bei der chemischen.

Im September 1902 wurde dann auch von der Königlichen Regierung die Einstellung des Chemikalienzusatzes genehmigt.

2. Klärung in verschieden langen Klärbecken.

Wie schon oben erwähnt, legte die nötig werdende Vergrößerung der Kläranlage den Gedanken nahe, die 82 m langen Klärbecken auf die Hälfte zu verkürzen, um so die doppelte Anzahl Becken zu gewinnen.

Eine erhebliche Herabsetzung des Kläreffektes brauchte dabei um so weniger befürchtet zu werden, als in einer Reihe von anderen deutschen Städten die Klärbecken zum Teil eine Länge von noch weniger als 40 m besaßen und dort dennoch die Abwässer in ausreichendem Maße gereinigt wurden. So waren die Becken von Kassel 40 m, die von Marburg 20 m, von Wiesbaden 30 m, von Köln 45 und von Mannheim 48 m lang. Die Regierung erteilte auch sofort ihre Zustimmung zu der Verkürzung der Becken auf 41 m.

Vorsichtshalber wurden aber dennoch vor Beginn des Umbaues Parallel-Ver-

suche über den Grad der Klärung in 82 m und 41 m langen Becken angestellt. In der Mitte einer Kammer wurde eine Mauer eingebaut und nun im normalen Klärbetriebe das Ablaufwasser sowohl am Überlauf über diese Mauer wie am Ablauf der unverkürzten Becken entnommen. Die Untersuchungen, die wieder von Professor Freund im Jahre 1901 ausgeführt wurden, lieferten folgendes Ergebnis:

Mittelzahlen aus 3 Versuchen.

Art der Probe	Gelöste Stoffe (mg im Liter)					Suspendierte Stoffe (mg im Liter)				
	Gesamte Stoffe	Mineralstoffe	Organische Stoffe	Oxydierbarkeit	Stickstoff	Gesamte Stoffe	Mineralstoffe	Organische Stoffe	Oxydierbarkeit	Stickstoff
Ungeklärt	739	420	319	38	41	1463	542	922	143	39
Geklärt in Becken von 82 m	654	388	270	27	37	89	27	62	13	6
Geklärt in Becken von 41 m	657	400	248	29	43	135	23	114	8	5
Abnahme in % bei Becken von 82 m	12	8	16	29	10	95	95	93	91	98
Abnahme in % bei Becken von 41 m	11	3	12	24	0	91	95	88	95	99

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die Klärung in 82 m langen Becken gegenüber der in 41 m langen keine erheblichen Vorteile bietet, so daß die Verkürzung der Becken unbedenklich ausgeführt werden konnte.

3. Nachbehandlung der geklärten Abwässer in Oxydationsfiltern.

Die verlangte Vergrößerung der Kläranlage veranlaßte die Stadt, Versuche darüber anzustellen, ob nicht die geforderte ausgiebigere Reinigung der Abwässer zweckmäßiger durch biologische Nachreinigung des ablaufenden Wassers erreicht werden könne und damit vielleicht besser die Vergrößerung der vorhandenen Anlage durch den Bau von Oxydationsfiltern ersetzt werden könne. Es wurde deshalb eine kleine Versuchsanlage gebaut. Die Versuche wurden im Jahre 1902 von Professor Freund und Stadtbauinspektor Uhlfelder[1]) ausgeführt. Die Überwachung des Versuchsbetriebes übernahmen Geh. Med.-Rat Dr. Schmidtmann und Professor Proskauer-Berlin.

Die Versuchsanlage zerfiel in 4 Abteilungen nämlich Einlaufbehälter, Vorfilter, 3 Hauptfilter und Auslaufkammer. Der Einlaufbehälter diente zum Sammeln und Mischen des durch eine Pumpe aus der Ablaufgalerie hierhergehobenen Wassers. Das Vorfilter war 3,5 × 3,5 m groß und enthielt eine Kiesschicht (0,5 m), darüber Sand (0,2 m) und Holzwolle (0,1 m). Die Hauptfilter waren ebenfalls 3,5 qm groß. Von ihnen wurden nur 2 in Gebrauch genommen. Sie waren je 1 m hoch mit geschlagenem Koks in Nußgröße gefüllt. Bei einem der Hauptfilter waren in dem Koks in Abständen von je 0,3 m von der Sohle und der Oberfläche zwei 5 cm hohe Schichten aus weichem Kalkstein in kleinen Brocken eingelegt. Unter dem Vorfilter, also zwischen diesem und den Hauptfiltern war ein 0,5 m hoher Tropfraum angeordnet, der mit der Außenluft in direkter Verbindung stand. Die Versuche wurden mit mechanisch gereinigtem Abwasser in der Weise ausgeführt, daß das Wasser langsam von oben in die Filter einlief, dort längere Zeit ruhig stand, dann langsam von unten abgezogen wurde, worauf das Filter zur Regenerierung einige Zeit leer stehen blieb. Im allgemeinen dauerte der Zulauf

[1]) Freund und Uhlfelder, Versuche mit Nachbehandlung der Frankfurter Abwässer in Oxydationsfiltern. — Deutsche Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1902, 34, Heft 2.

eine Stunde, der Aufenthalt in den Filtern 2 Stunden, der Ablauf eine Stunde und das Leerstehen mindestens 2 Stunden; doch wurden auch Versuche mit kürzeren Zeiten gemacht. Die Versuche wurden nur mit Tageswasser von Wochentagen ausgeführt, da das Nachtwasser wie das Sonntagswasser an sich schon sehr wenig verschmutzt ist. Das Ergebnis war im Mittel aller Versuche folgendes:

Art der Probe	Oxydierbarkeit (mg Sauerstoff für 1 l) der			Gelöster u. suspendierter Stickstoff (mg in 1 l)			Gelöster Stickstoff (mg in 1 l)			Suspendierter Stickstoff (mg in 1 l)		
	gesamten Stoffe	gelösten Stoffe	suspendierten Stoffe	gesamter	flüchtiger	organischer	gesamter	flüchtiger	organischer	gesamter	flüchtiger	organischer
Mechanisch geklärtes Abwasser	71,1	37,2	33,9	55,8	38,2	17,6	49,2	37,1	12,1	8,9	2,0	6,9
Nach der Behandlung in den Filtern	35,5	24.2	11,3	33,0	22,4	10,6	30,4	22,0	8,4	4,6	1,5	3,1

Die Verminderung der gesamten Oxydierbarkeit beträgt also 50 %.

Der Gesamt-Stickstoff geht um 39,2 % zurück. Der Hauptanteil an diesem Rückgang kommt auf Rechnung des unschädlichen Ammoniakstickstoffes, der um 41,4 % abnimmt, während der organische Stickstoff um 40 % heruntergeht. Dieser Wert setzt sich zusammen aus 21 % suspendiertem und 19 % gelöstem Stickstoff.

Ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis der Versuche war, daß schon in einem Zeitraum von 15—20 Minuten ein erheblicher Teil der Verunreinigungen entfernt wird, ein Ergebnis, welches dafür spricht, daß die Wirkung der Filter zu einem Teil rein physikalischen Ursachen zuzuschreiben ist, da nicht angenommen werden kann, daß eine nennenswerte, auf Bakterien zurückzuführende Wirkung innerhalb einer so kurzen Zeit eintritt. Nitrifizierende Bakterien spielen nach den vorliegenden Versuchen beim Reinigungsvorgang keine Rolle, da im gefilterten Wasser Nitrate und Nitrite nicht — ab und zu nur in Spuren — gefunden wurden. Ebensowenig scheinen diese Bakterienarten an dem Reinigungsprozeß während des Leerstehens der Filter beteiligt zu sein, weil sich sonst in dem Ablaufwasser der nachfolgenden Beschickungen Nitrate oder Nitrite hätten finden müssen, was nicht der Fall war. Die gefilterten Abwässer waren stets fast klar und frei von üblem Geruch, selbst dann, wenn das eingefüllte Abwasser fäkalartig roch, und gingen auch beim Aufbewahren nicht in faulige Zersetzung über.

Auf die Entfernung der Bakterien übten die Filter einen wesentlichen Einfluß nicht aus. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die allmähliche Abnahme der Aufnahmefähigkeit der Filter, wovon natürlich die Anlage- und Betriebskosten abhängen. Die eingehenden Untersuchungen in dieser Richtung ergaben, daß die Abnahme der Aufnahmefähigkeit der in die Filter eingetretenen Schmutzmenge entspricht und daher bei normalem Betrieb der Menge des durchgeleiteten Wassers proportional ist.

Eine hiernach angestellte überschlägige Berechnung der jährlichen Betriebs-Kosten ergab, daß pro cbm täglich zu reinigenden Abwassers etwa 6 Mk. zu verausgaben wären. Dieser Preis ist so beträchtlich, daß man im Hinblick auf die verhältnismäßig geringe weitere Reinigung des Abwassers durch die Filter von der Einführung des Verfahrens abgesehen hat. Die Stadt entschloß sich nach diesen Versuchen also zu der Vergrößerung der mechanischen Kläranlage wie sie oben geschildert ist.

Die bisher besprochenen Versuche sind alle an der alten Anlage ausgeführt worden. Seit etwa 1 ½ Jahren wird nun vom Tiefbauamte durch mich in zahlreichen Versuchen die Wirkungsweise der umgebauten Anlage studiert. Die Versuche werden noch weiter fortgesetzt, doch kann ich Ihnen von den bisherigen Ergebnissen schon einige interessante Miteilungen machen.

4. Einfluß verschieden großer Klärgeschwindigkeiten auf den Klähreffekt.

Ich erinnere daran, daß die neue Anlage im ganzen 14 Becken von 40 m Länge besitzt. Ursprünglich war beabsichtigt, das gesamte Abwasser stets durch 12 Kammern zu leiten, entsprechend der Klärgeschwindigkeit von etwa 4 mm in der Sekunde. Wir haben nun den Einfluß der Klärgeschwindigkeit in der Weise untersucht, daß wir das gesamte ankommende Wasser eines Tages durch 2, 4, 6, 8, 10, 12 Kammern geleitet haben. Da das Nachtwasser sehr rein ist und eigentlich nur der Vorreinigung durch Sandfang und Rechen bedarf, haben wir nur Tagesabwasser (von 8 Uhr morgens bis 1 Uhr nachts einschließlich) zu den Versuchen herangezogen. Das Nachtwasser (2 Uhr nachts bis 7 Uhr morgens) wurde für sich entnommen und untersucht. Die Probenentnahme geschah pro Stunde hinter Bagger und Rechen und am Ablauf. Das Einlaufwasser stellt also das von groben Sink- und Schwimmstoffen befreite Abwasser dar. Die einzelnen Stundenproben des Ein- und Ablaufwassers wurden in großen Gefäßen vereinigt und hiervon eine Durchschnittsprobe für die Untersuchung entnommen. Sämtliche Proben wurden mit Chloroform konserviert.

Die Ergebnisse sind im Mittel der ausgeführten Versuche des vorigen Jahres folgende:

	2 Kammern	4 Kammern	6 Kammern	8 Kammern	10 Kammern	12 Kammern
Anzahl der ausgeführten Versuche . . .	3	12	10	10	9	10
Berechnete mittlere Geschwindigkeit des Wassers in den Becken (Sek.-mm) .	29	15	9,5	7,5	6	5
Abnahme an suspendierten Stoffen { gesamten	45,8	67,7	74,8	75,0	75,1	77,0 %
Abnahme an suspendierten Stoffen { organischen . . .	32,4	64,4	70,9	73,5	73,2	72,2 „

Aus diesen Zahlen ergibt sich die wichtige Tatsache, daß die Unterschiede im Kläreffekt beim 6-, 8-, 10- und 12-Kammerbetrieb so minimal sind, daß sie praktisch nicht in Betracht kommen, so daß also mit 6, mindestens aber mit 8 Kammern ebenso gut geklärt wird als mit 12 Kammern. Das Niederschlagen der suspendierten Stoffe erfolgt also mit anderen Worten in ebenso bedeutendem Maße bei etwa 10 mm als bei 5 mm Klärgeschwindigkeit, ein Ergebnis, das in ähnlicher Weise auch bei den Klärversuchen in Köln [1]) erhalten wurde.

Im Anschluß an diese Versuche konnte weiter nachgewiesen werden, daß etwa 10 % der suspendierten Stoffe des Einlaufwassers so fein sind, daß sie sich mechanisch überhaupt nicht absetzen. Unter Berücksichtigung dieses Befundes würden bei Benutzung von 6 oder 8 Kammern nur etwa 15 % noch ausscheidbare Stoffe in den Fluß gelangen, was wohl die Grenze der Leistungsfähigkeit einer mechanischen Kläranlage überhaupt ist.

Ein sehr interessantes Ergebnis unserer Versuche ist die Tatsache, daß nicht ausschließlich suspendierte sondern auch ein kleiner Teil der gelösten organischen Stoffe durch die Kläranlage beseitigt wird. Im Mittel aller Versuche wurde gefunden:

---

[1]) Mitteilungen der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung 1904, Heft 4.

Gelöste organische Stoffe		
ungeklärt	geklärt	Abnahme
227 mg	209 mg	7,9 %

Diese Erscheinung hängt mit der Tätigkeit der Mikroorganismen des Abwassers zusammen, die einen Teil der gelösten organischen Stoffe in Gase (Kohlensäure etc.) umsetzen, gleichsam veratmen. Da die Lebenstätigkeit der Organismen bei wärmerem Wetter grösser ist als im Winter, so muß auch im Winter der Einfluß auf die gelösten Stoffe am geringsten sein. Dies wird durch die Versuche bestätigt, die folgendes ergaben:

	Gelöste organische Stoffe		
	ungeklärt	geklärt	Abnahme
1./IV. bis 30./VI.	212 mg	194 mg	8,5 %
1./VII. bis 30./IX.	221 „	199 „	10,0 „
1./X. bis 31./XII.	249 „	236 „	5,2 „

5. Untersuchungen über die Vorreinigung durch Sandfang und Rechen.

Eine Probenentnahme des ganz ungereinigten Kanalwassers kann, wie ich schon oben erörtert habe, keine richtige Durchschnittsprobe liefern. Die Untersuchungen über die Vorreinigung führen wir deshalb in der Weise aus, daß wir die gesamten in einem Tage abgefangenen Rückstände in besonderen Wagen wiegen und eine genau entnommene Durchschnittsprobe der Sandfang- wie Rechenrückstände untersuchen. Aus den erhaltenen Zahlen und der gleichzeitig beobachteten Abwassermenge des Versuchstages wird dann der Gehalt des Kanalwassers an den durch die Vorreinigung beseitigten Stoffen berechnet.

Im Mittel der bisherigen Versuche werden durch die Vorreinigung insgesamt 101 mg pro Liter entfernt, wovon 61 mg organische und 40 mg mineralische Stoffe sind. Von diesen Mengen betragen die Sandfangrückstände etwa $^2/_3$ und bestehen etwa zur Hälfte aus organischer, zur anderen Hälfte aus mineralischer Substanz, während die Rechenrückstände $^1/_3$ der Gesamtrückstände betragen und zum allergrößten Teil organischer Natur sind. Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die Frankfurter Vorreinigungsanlage eine hohe Leistungsfähigkeit besitzt, die gegenüber der alten Anlage beträchtlich erhöht ist, was der Verbesserung des Sandfanges und hauptsächlich der sinnreichen, neuen Rechenanlage zugeschrieben werden muß.

6. Zusammensetzung des Frankfurter Kanalwassers.

In verschiedenen Veröffentlichungen sind für die durchschnittliche Zusammensetzung des ungereinigten Kanalwassers Frankfurts Zahlen angegeben, aus denen geschlossen werden müßte, daß das Frankfurter Kanalwasser eins der schmutzigsten aller bisher näher untersuchten städtischen Kanalwässer sei. In Wirklichkeit ist jedoch gerade das Gegenteil der Fall, wie das auch bei dem im Vergleich mit anderen deutschen Städten sehr hohen Wasserverbrauch Frankfurts zu erwarten ist.

Der mittlere Wasserverbrauch einiger deutschen Städte betrug im Jahre 1903 pro Tag auf den Kopf der Bevölkerung berechnet:

Frankfurt	180 l	Stettin	68 l	Elberfeld	100 l	Wiesbaden	95 l
Berlin	80 „	Leipzig	73 „	Mannheim	86 „	Mainz	58 „
Hamburg	171 „	Kiel	66 „	München	215 „	Dortmund	239 „
Breslau	83 „	Cöln	120 „	Nürnberg	79 „	Barmen	186 „
Magdeburg	94 „	Düsseldorf	97 „	Cassel	86 „	Bochum	227 „

Diese irrigen Angaben über die Zusammensetzung des Frankfurter Kanalwassers scheinen nur durch eine falsche Auffassung der ersten von Prof. Lepsius ausgeführten Untersuchungen veranlaßt zu sein. Diese Untersuchungen beziehen sich, wie auch Lepsius in den betreffenden Arbeiten angibt, auf Kanalwasser, das mittags um 12 Uhr entnommen worden ist. Um diese Zeit ist aber, wie ich weiter unten noch ausführen werde, das Kanalwasser sehr stark verunreinigt, so daß man aus diesen Zahlen keinen Schluß auf die mittlere Tageszusammensetzung des Kanalwassers ziehen kann. Ich schalte deshalb die Lepsiusschen Zahlen für das Kanalwasser hier aus.

Die von Freund gefundene Zusammensetzung des vorgereinigten Kanalwassers (24 Stunden-Durchschnitt) ergibt sich aus den bei Besprechung der Parallel-Versuche mit chemischer und mechanischer Klärung mitgeteilten Zahlen.

Freund und Uhlfelder fanden bei den Oxydationsversuchen im Jahresdurchschnitt für das vorgereinigte Kanalwasser folgende Zusammensetzung (mg im Liter):

Gesamte Stoffe				Gelöste Stoffe			
Oxydierbarkeit	Stickstoff			Oxydierbarkeit	Stickstoff		
	Gesamt-	flüchtiger	organischer		Gesamt-	flüchtiger	organischer
71,1	55,8	38,2	17,6	37,2	49,2	37,1	12,1

Diese Zahlen beziehen sich nur auf Proben, die während der Tagesstunden entnommen wurden, so daß bei der schon erwähnten Reinheit der Nachtwässer sich die Zahlen für den 24 Stunden-Durchschnitt noch günstiger stellen.

Bei unseren oben angeführten Untersuchungen über den Kläreffekt fand ich im Mittel folgende Znsammensetzung für das vorgereinigte Kanalwasser:

Tagesabwasser (8—1 Uhr)					Nachtabwasser (2—7 Uhr)				
Zahl der Versuche	Gelöste Stoffe		Suspendierte Stoffe		Zahl der Versuche	Gelöste Stoffe		Suspendierte Stoffe	
	gesamte	organische	gesamte	organische		gesamte	organische	gesamte	organische
54	783	227	368	211	44	613	137	119	70

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Kanalwassers an den verschiedenen Tagen der Woche ergibt sich aus unseren Versuchen, daß das Wasser Samstags meist stärker verschmutzt und Sonntags meist reiner ist, als an den übrigen Wochentagen. Bei diesen letzteren läßt sich ein charakteristischer Unterschied in der Zusammensetzung des Abwassers nicht nachweisen. Deutliche Unterschiede ergeben sich aber im Gehalt an organischen gelösten und organischen suspendierten Stoffen, wenn man die Versuche nach Jahreszeiten trennt, da der Gehalt an diesen Stoffen im Frühjahr und Sommer geringer ist als im Winter, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Zeit der Untersuchung	Tagesabwasser				Nachtabwasser			
	Gelöste Stoffe		Suspendierte Stoffe		Gelöste Stoffe		Suspendierte Stoffe	
	gesamte	organische	gesamte	organische	gesamte	organische	gesamte	organische
Frühjahr (1./IV. bis 30./VI.)	763	212	418	222	607	132	139	80
Sommer (1./VII. bis 30./IX.)	768	221	366	208	629	137	121	70
Winter (1./X. bis 31./XII.)	817	249	377	231	613	143	116	75

Diese Erscheinung ist offenbar ebenfalls auf die Veratmung von organischer Substanz durch die Mikroorganismen des Abwassers zurückzuführen. Um die Zusammensetzung des Kanalwassers zu den verschiedenen Stunden des Tages kennen zu lernen, wurden von uns 24 Stunden-Versuche ausgeführt, bei denen wieder jede Stunde am Ein- und Ablauf Proben entnommen wurden, die aber nicht gemischt, sondern jede für sich untersucht wurden. Es ergab sich, daß der Verschmutzungsgrad vormittags gegen 11—12 Uhr ein Maximum erreicht, dann allmählich wieder zurückgeht, nachmittags gegen 4 Uhr abermals ein Maximum erreicht und von da ab allmählich wieder sinkt, wobei das Nachtwasser immer reiner wird, und die Verschmutzung erst gegen 7 Uhr morgens allmählich wieder zunimmt. Das Nachmittags-Maximum erklärt sich aus den nach dem Mittagessen in den Haushaltungen vorgenommenen Spülungen. Diese Spülwelle erscheint erst gegen 4 Uhr an der Kläranlage, weil das Wasser 2—3 Stunden zu seinem Wege von Frankfurt dorthin gebraucht.

7. Einwirkung der geklärten Abwässer auf den Main.

Der Reinheitszustand des Maines ist, weil dem Fluße in seinem Laufe bis Frankfurt aus zahlreichen Städten und Fabriken Abwässer aller Art zugeführt werden, kein besonders günstiger und kann sich mit dem des Rheines beispielsweise nicht vergleichen.

Vor Erbauung der Kläranlage wurden, wie schon oben erwähnt, die Abwässer Frankfurts ganz ungereinigt in den Main abgelassen, so daß damals diese Abwässer eine weitere Verschmutzungsquelle für den Fluß dargestellt haben. Um diesen Übelstand zu beheben, wurde die Kläranlage gebaut.

Ob und inwieweit nun die Anlage ihre Aufgabe der Reinhaltung des Flusses erfüllt, ist deshalb zu verschiedenen Malen durch eingehende Untersuchung des Mainwassers festgestellt worden. Schon kurz nach Beginn des Klärbetriebes hat Lepsius[1]) diesbezügliche Untersuchungen ausgeführt. Sie sind später von Popp und Becker und Freund wiederholt worden. Diese Untersuchungen erstrecken sich zum Vergleich auch auf weiter abwärts liegende Mainpartien.

Die Ergebnisse (mg im Liter) finden sich in der Tabelle auf S. 138

Die Lepsius'schen Zahlen zeigen unterhalb des Einflusses der Abwässer eine Zunahme der gelösten mineralischen Stoffe, was auf den Zusatz der Chemikalien zu dem Abwasser zurückzuführen ist. Die gelösten organischen Stoffe haben sogar eine Abnahme erfahren, während die suspendierten Stoffe, der Gesamt- und Ammoniakstickstoff etwas zugenommen haben.

Die Untersuchung Dr. Popp's und Dr. Becker's vom 20. Juli 1891 ergab für die suspendierten organischen Stoffe und die Keimzahl eine geringe Zunahme, während die gelösten Stoffe keine Veränderung erfahren haben. Die Untersuchung vom 25. Oktober 1892 ergab dagegen hinter dem Einfluß des gereinigten Abwassers ebenso wie bei der Untersuchung von Lepsius eine Abnahme der gelösten organischen Stoffe; hier haben auch die suspendierten Stoffe ein wenig abgenommen. Der Ammoniak- und Gesamtstickstoff ist aber in geringem Maße gestiegen. Diese Untersuchung zeigt weiter, daß der Main durch die in ungereinigtem Zustande abgelassenen Abwässer des Industriestädtchens Höchst (etwa 12000 Einwohner) in erheblicherem Maße verunreinigt wird, als durch die gereinigten Abwässer Frankfurts.

[1]) Jahresbericht des physikalischen Vereins Frankfurt 1887/88.

Untersuchungen von Professor Lepsius am 25. V. 1888.

Bezeichnung der Probenentnahmestellen	Gesamte Stoffe				Gelöste Stoffe						Suspendierte Stoffe		Bakterien im ccm
	Mineral-stoffe	Organische Stoffe	Oxydier-barkeit	Stickstoff	Mineral-stoffe	Organische Stoffe	Stickstoff	Ammoniak	Oxydier-barkeit	Chlor	Mineral-stoffe	Organische Stoffe	
Oberhalb der Kläranlage	188	165	1,74	2,88	150	160	2,40	2,22	—	—	38,5	5,0	—
Unterhalb der Kläranlage	195	142	1,67	3,90	185	135	3,90	2,32	—	—	10,0	7,0	—
Untersuchungen von Dr. Popp und Dr. Becker am 20. VII. 1891.													
Oberhalb der Kläranlage	—	—	—	—	92	190	—	—	4,5	—	89	7 [1]	437 620
Unterhalb der Kläranlage	—	—	—	—	92	190	—	—	4,2	—	66	19 [1]	450 350
Untersuchungen von Dr. Popp und Dr. Becker am 25. X. 1892.													
Oberhalb der Kläranlage (3,6 km) [2]	—	—	3,0	1,26	215	179	—	0,98	—	—	13,0		16 974
Unterhalb der Kläranlage (800 m) [2]	—	—	2,8	1,54	213	157	—	1,54	—	—	11,9		11 980
Unterhalb Griesheim (3,3 km) [2]	—	—	2,9	1,96	223	153	—	1,68	—	—	8,5		7 767
Unterhalb Höchst (9,5 km) [2]	—	—	3,3	2,24	232	178	—	1,82	—	—	9,7		11 466
Oberhalb des Flörsheimer Nadelwehrs (17,5 km) [2]	—	—	3,1	1,82	218	150	—	1,54	—	—	8,9		7 000
Oberhalb des Kostheimer Nadelwehrs (25,3 km) [2]	—	—	3,3	—	213	149	—	1,26	—	—	7,4		4 900
Unterhalb des Kostheimer Nadelwehrs (27,5 km) [2]	—	—	3,1	2,24	217	170	—	1,40	—	—	6,8		7 906
Rhein oberhalb Mainz	—	—	1,6	0,84	127	63	—	0,70	—	—	17,2		3 704
Untersuchungen von Professor Freund am 30. VIII. 1901.									Salpetrige Säure				
Oberhalb der Kläranlage (etwa 500 m) [2]	272	114	3,8	—	—	—	—	Spuren	0	38,5	—	—	—
Klärbecken-Auslaß	271	126	5,9	—	—	—	—	0,5	Spuren	40,2	—	—	—
Unterhalb Rauschbach (etwa 275 m) [2]	300	115	3,8	—	—	—	—	Spuren	0	38,5	—	—	—
Unterhalb der Griesheimer Fähre (etwa 1,15 km) [2]	286	98	1,5	—	—	—	—	„	0	36,7	—	—	—
Unterhalb Schwanheim (2,75 km) [2]	280	124	3,8	—	—	—	—	„	0	40,2	—	—	—
Oberhalb der Höchster Schleuse (etwa 5 km) [2]	276	104	0,75	—	—	—	—	„	0	36,7	—	—	—

[1]) Die Oxydierbarkeit der suspendierten organischen Stoffe betrug oberhalb 1,9 und unterhalb 2,9 mg.
[2]) Die Zahlen geben die Entfernung vom Klärbecken-Auslaß an.

Die Untersuchung Prof. Freund's vom 30. August läßt erkennen, daß direkt am Auslaß der Kanalwässer die organischen Stoffe, die Oxydierbarkeit, der Chlor- und Ammoniakgehalt in, wenn auch merklicher, so doch immerhin sehr geringer Weise vermehrt sind. 250 m unterhalb des Auslasses aber ist der Gehalt des Mainwassers an diesen Bestandteilen schon wieder auf die frühere Höhe herabgesunken. Unterhalb Schwanheim steigen die Zahlen infolge der Einmündung der Abwässer von Schwanheim wieder schwach an, 2—3 km weiter ist aber von der erfolgten Verunreinigung nichts mehr zu bemerken. Von Sanitätsrat Dr. Libbertz sind im Jahre 1897 bakteriologische Untersuchungen des Mainwassers ausgeführt worden. Der Keimgehalt des Ablaufwassers, des Mainwassers oberhalb des Einflusses der Abwässer und 2 und 4 km weiter abwärts betrug bei verschiedener Klärung:

Zeit	Art der Klärung	Ablaufendes Wasser	Mainwasser		
			oberhalb der Kläranlage	unterhalb der Kläranlage	
				bei Griesheim 2 km	bei Höchst 4 km
22. V. 97	Mit schwefelsaurer Tonerde + Kalk	270 000	1800	1320	1500
29. V. 97		230 000	1500	1080	1400
2. VI. 97	Mechanische Klärung	420 000	2400	2640	2700
17. VI. 97		360 000	2280	2100	2340

Danach erfüllt also die Kläranlage ihren Zweck der Reinhaltung des Flusses vollkommen.

Der Main führt etwa folgende Wassermengen: Bei mittlerem Wasserstand 175 cbm pro Sekunde, bei niedrigstem Wasserstand 74 cbm pro Sekunde und bei Hochwasser etwa 970 cbm pro Sekunde. Die tägliche Abwassermenge beträgt etwa 50000 cbm oder etwa 0,6 cbm pro Sekunde. Danach ist die eintretende Verdünnung auch bei niedrigstem Wasserstande immer noch 1 : 128, ein Verhältnis, das die von Pettenkofer geforderte Verdünnung von 1 : 15 also weit nach oben hin überschreitet. Hiernach ist anzunehmen, daß die durch die Einleitung der geklärten Abwässer hervorgerufene geringe Verschmutzung durch die selbstreinigende Wirkung des Flusses schnell beseitigt wird, was ja auch die Untersuchungen bestätigen.

H. Große-Bohle[1]) hat auf der vorigjährigen Versammlung der „Freien Vereinigung" in Nürnberg auf die hohe Bedeutung, welche dem freien, gelösten Sauerstoff für die Reinhaltung der Gewässer zukommt, hingewiesen. Wir haben auch diesen Punkt in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen und obwohl noch kein abschließendes Urteil abgegeben werden kann, so kann ich doch schon mitteilen, daß ich bisher, vor und hinter dem Einfluß des geklärten Abwassers nur geringe Differenzen im Gehalte an freiem Sauerstoff gefunden habe.

B. Beseitigung und Verwertung der abfallenden Rückstände.

Entsprechend der Reinigung des Abwassers durch Sandfang, Rechen und Becken fallen an Rückständen Sandfangrückstände, Rechenrückstände und Klärbeckenschlamm ab.

8. Sandfang- und Rechenrückstände.

Die Sandfang-Rückstände, die im Tage etwa 12—15 cbm betragen, bestehen hauptsächlich aus Sand und mineralischen Stoffen; daneben finden sich auch

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 1906, 12, 53.

Knochen, Lumpen, Eingeweide, Gemüsereste, Fruchtkerne etc. Die **Rechenrückstände** betragen etwa 10—18 cbm täglich und bestehen vorwiegend aus Fäkalien und Papier. Ferner finden sich hier Korke, Blätter, Orangenschalen, Streichhölzer, Streichholzschachteln, Federn, Gummiteile u. s. w. Die ungefähre Zusammensetzung dieser beiden Rückstände ist nach unseren bisherigen Versuchen folgende:

Rückstände des	In der natürlichen Substanz						In der Trockensubstanz				
	Wasser %	Mineralstoffe %	Organische Stoffe %	Stickstoff %	Phosphorsäure %	Kali %	Mineralstoffe %	Organische Stoffe %	Stickstoff %	Phosphorsäure %	Kali %
Sandfanges	67,41	20,50	12,09	0,040	0,33	0,04	62,90	37,10	0,12	1,01	0,12
Rechens	82,13	2,33	15,54	0,147	0,28	0,07	13,04	86,96	0,82	1,57	0,40

Die Beseitigung dieser Rückstände bietet keine Schwierigkeiten. Die Sandfangrückstände trocknen an der Luft ziemlich schnell ein und beanspruchen für ihre Lagerung keinen größeren Raum. Die Rechenrückstände bilden ihrer Zusammensetzung nach ein gutes Düngemittel und werden daher von den Landwirten gern abgenommen.

9. Klärbeckenschlamm.

In den Kammern setzt sich der Klärbeckenschlamm ab, eine breiig-flüssige Masse, die aus sehr feinen Stoffen besteht, welche in der Hauptsache zerriebene Fäkalien darstellen. Eine Probe dieses Schlammes habe ich Ihnen zur Ansicht mitgebracht. Die schwarze Farbe rührt von geringen Mengen Schwefeleisen her, das sich aus dem bei der Fäulnis entstehenden Schwefelwasserstoff und den Eisensalzen des Wassers gebildet hat. Der Klärbeckenschlamm ist seinem Volumen nach der weitaus beträchtlichste Teil der Rückstände; die tägliche Menge beträgt ungefähr 250 cbm. Die Zusammensetzung des Schlammes ist bei verschiedenen Klärverfahren nach **Lepsius**[1]), **Popp** und **Becker** sowie nach meinen Untersuchungen folgende:

Untersuchungen von Lepsius.

Klärung mit	In der natürlichen Substanz						In der Trockensubstanz				
	Wasser %	Mineralstoffe %	Organische Stoffe %	Stickstoff %	Phosphorsäure %	Kali %	Mineralstoffe %	Organische Stoffe %	Stickstoff %	Phosphorsäure %	Kali %
Tonerdesulfat + Kalk .	93,50	2,76	3,74	0,22	0,05	0,03	—	—	—	—	—
Kalk	90,85	5,00	4,15	0,31	0,07	0,02	—	—	—	—	—
Mechanische Klärung . .	85,04	8,25	6,71	0,25	0,10	0,06	—	—	—	—	—
Eisensulfat + Kalk . .	80,96	5,73	13,31	0,10	0,02	0,007	—	—	—	—	—
Phosphorsäure + Kalk .	82,21	11,29	6,50	0,10	0,30	0,18	—	—	—	—	—
Eigene Untersuchungen.											
Mechanische Klärung (umgebaute Anlage)	91,07	3,85	5,08	0,23	0,23	0,05	43,00	57,00 mit 17,05 % Fett	2,85	2,85	0,56

[1]) Jahresbericht des physikalischen Vereins Frankfurt a. M. 1887 und 1888.

Untersuchungen von Popp und Becker vom 20. VII. 1891.

Klärung mit	Gramme im Liter natürlicher Substanz								
	Wasser	Trockensubstanz	Mineralstoffe	Organische Stoffe	Stickstoff			Kali (K_2O)	Phosphorsäure (P_2O_5)
					Gesamt.	organischer	Ammoniak-		
Tonerde + Kalk . .	924,45	102,55	58,90	40,60	1,240	0,770	0,474	0,458	3,235
„ + Dolomit .	895,02	120,98	55,19	65,79	1,561	0,793	0,769	0,763	2,960

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, daß der Klärbeckenschlamm nach verschiedenen Richtungen hin eine sehr wertvolle Substanz ist. Der beträchtliche Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure hat von jeher den Gedanken nahe gelegt, den Schlamm als Düngemittel zu verwerten. Ferner regt der hohe Fettgehalt zu Versuchen über die Gewinnung des Fettes an.

Eine überschlägige Berechnung ergibt, daß nach den oben mitgeteilten Zahlen der jährlich abfallende Schlamm ungefähr für 500 000 Mk. Fett und für 150 000 Mk. Stickstoff enthält.

Man kann demnach die Frage der Beseitigung dieser Rückstände von zwei Standpunkten aus betrachten, nämlich vom hygienischen und vom ökonomischen Standpunkt. Der erste verlangt die möglichst sofortige Vernichtung oder Unschädlichmachung dieser Stoffe, während der zweite es für erstrebenswert erachtet, die beträchtlichen Werte, die in diesen Substanzen vorhanden sind, nicht verloren gehen zu lassen, sondern wieder zu gewinnen. Das Ideal wäre eine Vereinigung beider Standpunkte. Bringt aber die Verarbeitung der Rückstände Gefahren oder Belästigungen mit sich, so müssen diese Abfälle ohne Rücksicht auf die verloren gehenden Werte vernichtet werden.

Das erste Erfordernis für die Beseitigung des Schlammes mit oder ohne Verwertung ist die Entwässerung, da der 90 % und mehr Wasser enthaltende Schlamm nicht nur einen sehr beträchtlichen Raum einnimmt, sondern auch bei diesem Wassergehalt ein sehr schnell in stinkende Fäulnis geratendes, günstiges Nährsubstrat für Pilze und Organismen aller Art darstellt.

Aber gerade die Entwässerung bietet außerordentliche Schwierigkeiten. Infolge der fortgesetzt vor sich gehenden anaeroben Zersetzungen hat nämlich der Schlamm einen hohen Gehalt an kolloidalen Stoffen, die infolge ihrer schleimigen Beschaffenheit ein mechanisches Entwässern mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln vollkommen unmöglich machen.

Im Grunde genommen fällt die ganze Frage der Verwertung des Schlammes mit der Frage der Entwässerung zusammen. Der trockene Schlamm ist geruchlos und seine Verarbeitung bietet auch sonst in hygienischer Hinsicht keinerlei Bedenken.

Verschiedene Arten der Entwässerung des Schlammes.

Das hier wie in den meisten anderen Städten zuerst angewandte Verfahren der Entwässerung, das auch heute noch in Frankfurt, wenn auch für nicht mehr lange Zeit im Gebrauch ist, besteht darin, den Schlamm in dünner Schicht in Lager abzupumpen. Die Entfernung des Wassers geschieht hier einmal dadurch, daß das nach

einiger Zeit sich absetzende Wasser durch einen Schieber in Leitungen abgelassen wird, die in die Klärbecken zurückführen. Ein anderer Teil des Wassers wird vom Boden aufgesaugt und endlich verdunstet ein Teil langsam an der Luft. Die Entwässerung auf diesem Wege dauert aber ziemlich lange und hat verschiedene sonstige Übelstände im Gefolge. Der in die Lager gebrachte feuchte Schlamm beginnt, besonders in der heißen Jahreszeit, leicht zu gären. Um die damit verbundenen Geruchsbelästigungen zu vermeiden, muß der Schlamm mit besonderen Zusätzen versehen werden, die entweder fäulnishemmend wirken oder eine abschließende Decke bilden, so daß die entstehenden Fäulnisgase nicht entweichen können. So sind die Schlammlager mit Chlorkalk und Ätzkalk behandelt worden, was sich aber nicht bewährt hat. Besser bewährt hat sich dagegen das Bedecken des Schlammes mit Torf, der neben der Deckenbildung noch den Vorteil bietet, daß ein Teil des Wassers von ihm aufgesaugt wird, so daß ein schnelleres Austrocknen erfolgt. Neuerdings werden flüssige Desinfektionsmittel unter den Namen Facilol, Belloform etc. in den Handel gebracht, mit denen der Schlamm besprengt wird. Diese Körper stellen Gemische von Teerprodukten und höheren Grenzkohlenwasserstoffen dar. Die Wirkung soll einmal durch die Phenole, Kresole etc. eine desinfizierende sein, andererseits sollen die leicht erstarrenden Kohlenwasserstoffe eine Decke bilden, die die riechenden Gase nicht durchtreten läßt. Diese Erzeugnisse sind in den letzten Jahren auch in Frankfurt angewandt worden. Abgesehen davon, daß die Verwendung aller dieser Desinfektions- und Bedeckungsmittel erhebliche Ausgaben verursacht, haben sie noch den Nachteil, daß der getrocknete Schlamm als Dünger infolge der Zugabe eines für die Pflanzen zum mindesten indifferenten Materials minderwertiger wird.

Der Schlammlagerbetrieb stellt sich außerdem dadurch ziemlich teuer, daß erhebliche Aufwendungen für Grunderwerb gemacht werden müssen.

Von Anfang an hat man sich deshalb bemüht, das Schlammlagerverfahren mit seinen Mißständen durch ein anderes Verfahren, das eine schnelle Entwässerung gestattet, zu ersetzen.

Die ersten Versuche mit Filterpressen scheiterten vollständig. Es stellte sich heraus, daß die kolloidalen Stoffe auf den Tüchern die Bildung einer festen Schicht veranlaßten, die trotz angewandten hohen Drucks schon nach kurzer Zeit kein Wasser mehr durchtreten ließ. Beim Öffnen der Filterpresse ergab sich, daß sich an den Tüchern feste, gut entwässerte Kuchen gebildet hatten, dazwischen aber unentwässerter Schlamm stand. Bessere Ergebnisse hat man erhalten, als man dem Schlamm vor der Pressung Kieselsäure zusetzte. Die Versuche mit der Filterpresse sind später mehrfach wieder aufgenommen worden. Sie hatten erst ein günstigeres Ergebnis, als der Schlamm in einer heizbaren Presse entwässert und ihm schwefelsaure Tonerde (4,33 kg auf 1 cbm) zugesetzt wurde. Das erhaltene Produkt war dann bis auf 25 % Wasser entwässert. Durch das Erwärmen und den Chemikalienzusatz stellte sich das Verfahren aber so teuer — die Entwässerung von 1 cbm kostete rund 5,50 Mk. — daß an eine praktische Verwertung nicht gedacht werden konnte.

Mit viel mehr Erfolg ist in neuester Zeit die Entwässerung des Schlammes mit Centrifugen versucht worden.

Der hiesige Stadtbaumeister Schäfer hat einen derartigen Apparat konstruiert, der ein kontinuierliches Auscentrifugieren des Schlammes gestattet. Der zu entwässernde Schlamm fließt oben ein. Durch die Centrifugalkraft werden die festen Stoffe nach

außen geschleudert. Von Zeit zu Zeit wird der auscentrifugierte Schlamm selbstätig ausgeworfen, während das Abwasser konstant unten abfließt.

Die zahlreichen von uns ausgeführten Versuche haben ergeben, daß der Trockensubstanzgehalt des ausgeschleuderten Schlammes meist 30—35 %, also der Wassergehalt 65—70 % beträgt; bei diesem Wassergehalt ist der Schlamm vollkommen stichfest. Das weitere Trocknen kann dann an der Luft oder in besonderen Trockenapparaten geschehen. Die Centrifuge hat, abgesehen von dem schon erwähnten vollkommen kontinuierlichen Betrieb, noch den Vorteil, daß die ganze Entwässerung vor sich geht, ohne daß die Arbeiter mit dem Schlamm in Berührung kommen.

In diesem Jahre haben wir ferner eine große Reihe von Versuchen ausgeführt, den Schlamm auf elektroosmotischem Wege zu entwässern. Das Verfahren, das dem Graf von Schwerin patentiert ist, beruht darauf, daß, wenn ein elektrischer Strom durch die Masse geleitet wird, eine Osmose in dem Sinne auftritt, daß die Flüssigkeitsteilchen zur Kathode, die festen Teilchen zur Anode wandern. Klärbeckenschlamm ist bisher nicht elektroosmotisch untersucht worden. Wir fanden bei unseren Versuchen bald, daß für diesen neben der Osmose noch ein anderes sehr wichtiges Moment eine Rolle spielt, nämlich das Schrumpfen der Colloide unter dem Einflusse des elektrischen Stromes. Wie ich schon erwähnte, sind es vornehmlich die Colloide, die ein mechanisches Entwässern des Schlammes unmöglich machen. Versucht man ein aus Schlamm durch Sedimentation oder auf irgend einem anderen Wege erhaltenes Abwasser zu filtrieren, so laufen einige Tropfen durch, von da ab aber ist und bleibt das Filter verstopft. Das bei der Elektroosmose von Schlamm erhaltene Abwasser aber filtriert wie jedes andere, nicht mit colloidalen Stoffen beladene Wasser vorzüglich; nach längerem Aufbewahren läuft aber dasselbe vorher gut filtrierbare Abwasser ebenso schlecht durchs Filter, wie das auf gewöhnlichem Wege abgeschiedene. Hieraus folgt, daß durch den elektrischen Strom der kolloidale Zustand für eine gewisse Zeit aufgehoben, nach längerem Aufbewahren aber von selbst wieder hergestellt wird. Die verwendeten Versuchsapparate waren horizontal oder vertikal gestellte Rahmen, die auf der einen Seite durch ein Metallsieb (meist Messing), das als Kathode diente, auf der anderen Seite durch eine andere, als Anode dienende Metallplatte (meist Blei) geschlossen waren. In diesen Rahmen wurde der zu entwässernde Schlamm gegeben. Nach Einschaltung des Stromes erfolgte die Entwässerung sowohl an der Anode als an der Kathode. Die Anodenplatte konnte entsprechend dem Grade der Entwässerung nachgeschoben werden.

Beim Durchleiten des Stromes durch den Schlamm geht natürlich wegen der vorhandenen Elektrolyte neben der Entwässerung eine Elektrolyse einher, weshalb das Kathodenwasser alkalisch reagiert und nach Ammoniak riecht, während das an der Anode abfließende Wasser schwach sauer reagiert. Der Stromverbrauch ist zwar beträchtlich, jedoch nach den bisherigen Versuchen nicht so hoch, daß dieser Punkt die praktische Anwendung ohne weiteres verbietet. Ein näheres Eingehen auf diese Versuche muß ich mir versagen, doch haben die bisherigen Versuche, die wir höchst wahrscheinlich in größerem Maßstabe mit einem größeren Versuchsapparat weiterführen werden, ergeben, daß die elektroosmotische Schlammentwässerung prinzipiell möglich ist, und es nicht ausgeschlossen erscheint, daß das Verfahren eine praktische Bedeutung erlangt, wenn auch in dieser Richtung ein bestimmtes Urteil noch nicht abgegeben werden kann.

Verwertung des Schlammes.

Der in den Schlammlagern getrocknete Schlamm, der bei einem Wassergehalt von 60—70 % stichfest wird, wird in diesem Zustande von den Landwirten als Dünger abgenommen. Ein Teil des Schlammes wird aber gar nicht in Lager gebracht, sondern direkt aus den Kammern den in der Umgegend der Kläranlage befindlichen landwirtschaftlichen Betrieben auf die Äcker gerieselt. Zu diesem Zwecke sind lange Leitungen vorhanden, an die bewegliche Rohre angesetzt werden können.

Vor einigen Jahren sind Versuche ausgeführt worden, den in Lagern bis zur Stichfestigkeit entwässerten Schlamm in einem Trockenapparat bis auf etwa 10—20 % Wassergehalt weiter zu trocknen. Das trockene Erzeugnis ist dann als Poudrette verkauft worden. Der Apparat bestand aus einer rotierenden Trommel, in der der Schlamm bei 100—120° getrocknet und gleichzeitig gemahlen wurde. Die stinkenden Abgase wurden unter die Feuerung geleitet und so unschädlich gemacht. Die erhaltene Poudrette enthielt nach Professor Petersen in der Trockensubstanz 1,76 % Stickstoff und 2,04 % Phosphorsäure.

Ein Teil des im feuchten Schlamme vorhandenen Stickstoffes geht bei der Trocknung als Ammoniak verloren. Das Verfahren erwies sich jedoch als unrationell. Die Produktionskosten betrugen 4,50 Mk. pro 100 kg Poudrette, bezahlt wurden aber für 100 kg nur 2,50 Mk., so daß die Stadt an 100 kg etwa 2 Mk. zusetzen mußte.

Der durch Lagern, Centrifugieren etc. bis auf 60—70 % Wasser entwässerte Schlamm kann auch in Briketts geformt und an der Luft weiter getrocknet werden. In 2—8 Wochen trocknen die Briketts zu einer 10—20 % Wasser enthaltenden Masse aus.

Die Verwertung des getrockneten Schlammes als Dünger ist also nach den in Frankfurt gemachten Erfahrungen, wegen der beträchtlichen Kosten, die die Entwässerung verursacht, ein aussichtsloses Unternehmen.

Die Stadt Frankfurt steht auch heute noch auf dem Standpunkt, den Schlamm unter allen Umständen einwandfrei zu beseitigen, selbst wenn dabei eine Verwertbarkeit nicht möglich sein sollte. Die städtischen Behörden haben die Mittel für den Bau einer Müllverbrennungsanstalt bewilligt und in dieser Anstalt, die auf dem Gelände der Kläranlage erbaut werden soll, soll auch der getrocknete Schlamm durch Verbrennen vernichtet werden. Der Schlamm brennt schon ohne Zusatz von Kohle, wenn er auf 75 % Wassergehalt entwässert und mit Hauskehricht gemischt ist.

Die geplante Vernichtung des Schlammes durch Feuer schließt natürlich nicht aus, daß wir uns bemühen werden, nach Möglichkeit mit der Unschädlichmachung des Schlammes eine Verwertung der wertvollen Bestandteile zu vereinigen.

In erster Linie ist es das im Schlamme in so großen Mengen vorhandene Fett, das zu immer neuen Versuchen bezüglich der Abscheidung und Gewinnung anregt. Das aus Frankfurter Schlamm durch Extraktion dargestellte Fett hat ungefähr folgende Zusammensetzung: 68—73 % freie Fettsäuren, 18—20 % Neutralfett und 7—14 % unverseifbare Anteile.

Der Hauptbestandteil sind also die freien Fettsäuren, die aus den zum Waschen verwandten Seifen stammen. Die Alkaliseifen setzen sich mit den Kalksalzen des Abwassers zu unlöslichen Kalkseifen um, die sich dann mit den übrigen suspendierten Stoffen in den Klärbecken absetzen.

Eine Abscheidung des Fettes wäre nun denkbar 1. auf mechanischem Wege, 2. durch Extraktion mittels Lösungsmitteln. Eine mechanische Trennung des Fettes

von den übrigen Schlammbestandteilen durch Aufsteigen der spez. leichteren Fettbestandteile in einem der Ruhe überlassenen Schlamm erfolgt nicht, da das Fett zu fest mit den übrigen Bestandteilen des Schlammes verbunden ist. Kremer hat einen auf dem Prinzip der kommunizierenden Röhren beruhenden Apparat konstruiert, der eine Trennung in fettreichen und fettarmen Schlamm gestattet. H. Grosse-Bohle hat sich eine andere mechanische Abscheidungsart patentieren lassen: Leitet man nämlich in einen Schlamm Wasserdampf ein, so scheidet sich oben ein Schaum ab, der etwa 40% Fett enthält. Dieser Schaum kann abgezogen und auf Fett verarbeitet werden.

Eine praktische Anwendung für die Entfettung von Klärbeckenschlamm haben jedoch beide Verfahren meines Wissens bisher nicht gefunden.

Eine Entfettung des trockenen Schlammes durch Lösungsmittel ist natürlich möglich, jedoch nach allen bisherigen Versuchen nicht rentabel, was hauptsächlich durch die zu hohen Kosten der Trocknung des Schlammes verursacht wird. Wie Ihnen bekannt sein wird, ist in Kassel 2—3 Jahre lang eine Fettgewinnungsanstalt durch Extraktion des trockenen Schlammes mit Benzin an der dortigen Kläranlage betrieben worden. Die ausführende Firma hat aber viel Geld bei der Fabrikation zugesetzt und den Betrieb wieder eingestellt.

In Frankfurt ist in einer kleinen Versuchsanlage die Extraktion des nassen Schlammes mit Benzin versucht worden. Die erhaltenen Ergebnisse waren jedoch derartig, daß von einer praktischen Anwendung des Verfahrens abgesehen werden mußte.

Für die in Frankfurt vorliegenden Verhältnisse läßt sich jedoch meines Erachtens die Fettgewinnung rationell gestalten. Ich erwähnte schon, daß die Hauptschwierigkeit die hohen Kosten der Trocknung sind. Da nun aber in Frankfurt der Schlamm aus hygienischen Rücksichten durch Verbrennung beseitigt werden soll, demnach für diesen Zweck eine Trocknung auf alle Fälle zu erfolgen hat, so ist es hier berechtigt, für eine etwaige Fettgewinnung bei der Rentabilitätsberechnung die Entwässerungskosten auszuschalten. Geht man aber bei dieser Berechnung von dem trockenen Schlamm aus, so wird sich die Fettgewinnung sicher lohnen. Nach Lösung der Entwässerungsfrage werden wir die Fettgewinnungsversuche wieder aufnehmen.

Es fragt sich aber noch, ob es unter den hier vorliegenden Umständen überhaupt zweckmäßig ist, das Fett als solches zu gewinnen. Vielleicht ist es ebenso rationell oder rationeller, den unentfetteten Schlamm zu vergasen, wobei ein gutes Kraftgas gewonnen wird, das dann in elektrische oder andere Energie umgesetzt werden könnte. Die Elementarzusammensetzung des getrockneten Schlammes ist folgende:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff + Stickstoff	Schwefel	Mineralstoffe
31,46	1,52	8,95	0,83	57,24 %

Von Dr. Bujard-Stuttgart sind in den Jahren 1902 und 1903 Vergasungsversuche von Schlamm ausgeführt worden, von deren Ergebnissen ich die folgenden Zahlen mitteilen will:

	I	II
Gasausbeute aus 100 kg Schlamm	18,1 cbm	21,0 cbm
Rückstand	46 %	53 %
Dauer der Vergasung pro 50 kg Charge	4 Stdn.	4 Stdn.

Zusammensetzung des Gases:

Kohlensäure	15,0 Vol.-%	17,2 Vol.-%
Schwere Kohlenwasserstoffe	6,8 „	4,8 „
Sauerstoff	0	0
Kohlenoxyd	21,8 „	23,8 „
Methan	16,6 „	9,8 „
Wasserstoff	30,8 „	40,7 „
Stickstoff (Rest)	9,0 „	3,7 „
Spezifisches Gewicht bei 15°	0,710	0,7111
Nutzbarer Heizwert pro cbm	4038—4072 W.-E.	3620—3630 W.-E.
Leuchtkraft	4,2—5,3 H.-K.	1,5—1,7 H.-K.

Bei dieser Art der Vergasung würde allerdings der vorhandene Stickstoff als wertloser freier Stickstoff verloren gehen. Die Auffindung neuer Stickstoffquellen ist ja in unserer gegenwärtigen Zeit eine besonders akute Frage, weil die Vorräte, aus denen die Landwirtschaft bisher ihren Stickstoffverbrauch gedeckt hat, nahezu erschöpft sind. Die Industrie bemüht sich bisher ohne besonders guten Erfolg, den unerschöpflichen Stickstoffvorrat der Luft durch dessen Überführung mit Hilfe des elektrischen Stromes in verwertbare Form der Landwirtschaft nutzbar zu machen. Deshalb ist es von besonderem Interesse, die im Klärbeckenschlamm vorhandenen Stickstoffmengen in nutzbarer Form zu gewinnen.

Nach Laboratoriumsversuchen fand ich, daß der Stickstoff fast quantitativ als Ammoniak gewonnen werden kann, wenn man die Vergasung des Schlammes unter Einleiten von gespanntem Wasserdampf vornimmt. Diese Wasserdampf-Vergasung dürfte keine Komplikation des Verfahrens bedeuten und auch keine Verschlechterung des zu gewinnenden Gases mit sich bringen. Diese Frage werden wir weiter verfolgen.

M. H.! Ich bin am Ende meiner Ausführungen. Ich habe Ihnen die Kläranlage in ihrer geschichtlichen Entwickelung kurz skizziert und einen kurzen Überblick über die zahlreichen hier ausgeführten Versuche und Untersuchungen gegeben. Ich hoffe, Sie haben daraus ersehen, welche Fülle wissenschaftlich wie praktisch interessanter Fragen sich bei der Abwässerbeseitigung darbieten und ein wie reiches Arbeitsfeld sich damit hier für den Chemiker ergibt.

Sonntag, den 12. Mai, besuchte die Mehrzahl der Teilnehmer vormittags die Saalburg, woselbst Herr Geheimrat Jacobi in liebenswürdigster und dankenswertester Weise die Führung und Erläuterung übernommen hatte, und nachmittags unter freundlicher Führung des Herrn Hofapotheker Dr. Rüdiger den Kurpark in Homburg v. d. H.

C. Mai.

Nachstehende noch für die Tagesordnung vorgesehenen Vorträge konnten wegen Zeitmangels nicht mehr gehalten werden.

Beiträge zum Ausbau der Chemie der Speisefette.

Von

Dr. W. Arnold.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu München.

In den letzten Jahren gelangte eine Reihe von Untersuchungsverfahren zur Veröffentlichung, die jedoch nur teilweise dem in der Praxis stehenden Nahrungsmittelchemiker einen Gewinn brachten. Ein Teil dieser Arbeiten hatte mehr rein wissenschaftliches Interesse, ein anderer, wie z. B. die „Silberzahlmethode", entsprach nicht den Anforderungen, die an sie gestellt werden mußten; es ist daher nicht zu verwundern, wenn der Praktiker neuen Verfahren gegenüber eine gewisse Zurückhaltung zeigt, und nur ungern alteingebürgerte Verfahren verläßt. Die richtige Erkenntnis des analytischen Wertes eines Untersuchungsverfahrens kann auf dem Gebiete der Fettchemie nur dann möglich sein, wenn der Analytiker den besonders bei Butter- und Cocosfetten recht komplizierten inneren Zusammenhang der analytischen Werte vollständig beherrscht. Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte es ratsam erscheinen, bei der Ausarbeitung eines neuen Verfahrens sich zunächst zu vergewissern, ob es in theoretischer Hinsicht einwandfrei ist, und erst dann mit der Ausarbeitung der praktischen Seite des Verfahrens zu beginnen. Der umgekehrte Weg läßt meistens die Ausnahmefälle nicht sofort erkennen, und hat dann zur Folge, daß das neue Verfahren durch die Nachprüfungen nicht bestätigt wird, und daß der praktische Chemiker neuen Verfahren gegenüber immer mißtrauischer wird, zumal die Zahl der letzteren so angewachsen ist, daß es nicht jedem Laboratorium möglich wird, die einzelnen Verfahren auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Das große analytische Material der Münchener Untersuchungsanstalt hat nun seit Jahren Gelegenheit gegeben, neuere Untersuchungsverfahren auf ihre Verwendbarkeit zu untersuchen und dabei auch festzustellen, ob ein bestimmtes Verfahren mit den theoretischen Grundlagen, die allein maßgebend sein dürfen, wirklich genügend in Einklang gebracht werden kann.

Diesem Zweck sollte eine vor bald zwei Jahren in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit[1]) des Verfassers dienen; die nachstehende ist teilweise eine Fortsetzung der ebengenannten Arbeit, teilweise bringt sie Vorschläge zum weiteren Ausbau unserer Untersuchungsverfahren, die hiermit den Fachgenossen zur kritischen Nachprüfung empfohlen seien. Entstanden sind die nachstehenden Vorschläge aus praktischen Bedürfnissen; für die Auswahl und Abänderungen der Verfahren war in erster Linie maßgebend, daß sie in technischer Hinsicht möglichst bequem, aber auch tunlichst rasch ausführbar sind.

[1]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 201.

I. Untersuchungsmethoden.

A. Die Bestimmung der Verseifungs-, Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahl durch das verbesserte kombinierte Verfahren.

Als seinerzeit E. Polenske[2]) sein Verfahren zum Nachweise von Cocosfett in Butterfetten veröffentlicht hatte, war es für diejenigen Chemiker, welche das neue Verfahren häufig anwenden wollten, eine umständliche Arbeit, zur Feststellung der Polenske'schen und der Verseifungszahl zwei getrennte Verseifungen ausführen zu müssen. Eine Reihe von Laboratorien arbeitete bisher nach dem altbewährten Bremer'schen Verfahren; um diesen die Beibehaltung ihres bisherigen Verfahrens zu ermöglichen, wurde versucht[1]), die Bestimmung der Polenske'schen Zahl mit dem alten Verfahren zu verbinden, ein Versuch, der sich bis heute aufs beste bewährt hat. Im Laufe der Zeit konnten an der ursprünglichen Form der Kombination einzelne wesentliche Verbesserungen angebracht werden, die das neue Verfahren nicht nur handlicher, sondern auch rascher ausführbar und genauer gestalten. Jahrelanges Arbeiten mit dem Polenske'schen Apparat und dem kombinierten Verfahren hat es ermöglicht, alle diejenigen Punkte kennen zu lernen, von denen die Genauigkeit der Ergebnisse und ein möglichst bequemes und rasches Arbeiten abhängig ist. Es sei daher gestattet, auf die einzelnen Punkte hier näher einzugehen:

α) Die Herstellung und Aufbewahrung einer möglichst farblosen Bremer'schen Kalilauge. Die Erfahrung im Münchener Laboratorium hat zweifellos ergeben, daß der größte Feind einer farblosen alkoholischen Kalilauge die Wärme ist. Alle vorgeschlagenen Reinigungsverfahren, welche die Entfernung der Aldehyde bezwecken, haben vollständig versagt, eine Beobachtung, die bekanntlich auch von verschiedener Seite[3]) gemacht wurde.

Nach der amtlichen Vorschrift soll die Bremer'sche Lauge in der Weise hergestellt werden, daß blanke Ätzkalistücke in absolutem Alkohol gelöst werden. Dieses Verfahren besitzt den großen Nachteil, daß beim Lösen eine erhebliche Temperaturerhöhung eintritt; es ist deshalb zweckmäßig, das Ätzkali für sich in wenig Wasser zu lösen, durch Ätzbaryt die Carbonate mit den Sulfaten abzuscheiden und das kalte, nicht filtrierte Gemisch mit Alkohol soweit zu verdünnen, daß der Alkoholgehalt ungefähr 70 Vol.-%, der Ätzkaligehalt etwa 14—15 g in 100 ccm beträgt.

Die Herstellung einer völlig farblosen Bremer'schen Lauge geschieht in folgender Weise: 200 g Ätzkali werden in 200 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird mit einer solchen von 15 g Ätzbaryt in 60 ccm Wasser versetzt. Nach dem Absetzen fällt man das überschüssige Baryumhydroxyd durch eine Lösung von 10 g Natriumsulfat in 40 Teilen Wasser aus. Das erkaltete, unfiltrierte Gemisch wird mit soviel 95%-igem Alkohol, der kurz vorher über Ätzkali destilliert wurde, versetzt, daß der Alkoholgehalt der Mischung etwa 70 Vol.-% beträgt. Die trübe Mischung bleibt zur Klärung bei möglichst niedriger Temperatur (Eisschrank) stehen und wird nach einigen Tagen durch Asbest filtriert. Die farblose Lauge wird, falls es nötig ist, mit 70%-igem Alkohol soweit verdünnt, daß 10 ccm der Lauge 26—27 ccm alkoholischer N.-Schwefelsäure zur Neutralisation verbrauchen, entsprechend

---

[1]) Arb. Kaiserl. Gesundheits-Amt. 1904, **20**, 245 und diese Zeitschrift 1904, **7**; 273.

[2]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 205.

[3]) Vergl. M. Siegfeld, Milchwirtschaftl. Zentralbl. 1905, **1**, 162.

14,5—15,1 g Ätzkali in 100 ccm. Je tiefer die Temperatur bei der Herstellung der Lauge war, je kälter letztere aufbewahrt wird, um so länger wird sie farblos bleiben.

Eine in beschriebener Weise hergestellte Lauge hält sich 14 Tage völlig farblos, wird dann etwas gelblich, läßt sich aber bei möglichst kalter Aufbewahrung monatelang in brauchbarem Zustand erhalten. Bemerkt sei hier, daß durch frisch geglühte Tierkohle eine rote Lauge weingelb, und nach dem Absetzen und der Filtration durch Asbest wieder brauchbar wird

β) Verbesserung des kombinierten Verfahrens. Die ursprüngliche[1]) Vorschrift der Kombination gibt an, daß nach der Feststellung der Verseifungszahl dem Kolbeninhalt 0,5 ccm alkoholische Lauge und 20 g Glycerin zuzusetzen sind, worauf Alkohol und Wasser durch Erhitzen über freier Flamme verjagt werden. Ich habe nun bei einer größeren Zahl der verschiedensten Speisefette das Gewicht der alkohol- und wasserfreien sirupösen Glycerinkaliseifen bestimmt und dabei gefunden, daß die Seifengewichte unerheblich mehr oder weniger als 25 g betragen.

Tabelle I.

Gewichte der alkohol- und wasserfreien Glycerinkaliseifen verschiedenartiger Fette.

No.	Fettart	Gewicht der Seife g	No.	Fettart	Gewicht der Seife g	No.	Fettart	Gewicht der Seife g
1	Butterfett	25,0	18	Butterfett-	25,4	35	Schweinefett	24,7
2	„	24,9	19	mischungen	25,4	36	„	24,8
3	„	25,1	20	Desgl.	24,8	37	„	24,7
4	„	24,5	21	„	24,9	38	Margarine	24,8
5	„	24,9	22	„	24,8	39	„	24,7
6	„	25,1	23	„	25,2	40	„	24,7
7	„	24,6	24	„	24,9	41	„	25,0
8	„	24,8	25	„	25,1	42	„	25,3
9	„	24,8	26	Rindsfett	25,0	43	Cocosfett	24,6
10	„	24,8	27	„	25,3	44	„	25,2
11	„	24,9	28	„	25,1	45	Cottonöl	24,9
12	„	25,0	29	„	24,5	46	Cottonstearin	24,7
13	„	24,7	30	„	24,7	47	Mohnöl	25,3
14	„	25,1	31	„	24,6	48	Olivenöl	24,6
15	„	24,6	32	„	25,0	49	Sesamöl	25,3
16	Butterfett-	24,9	33	„	24,9	50	„	24,7
17	mischungen	25,3	34	„	25,5			

Die Konstanz dieses Gewichtes ist die Folge der genau festgelegten Gewichtsverhältnisse der bei dem Verfahren benutzten Reagentien; die kleinen Differenzen der Seifengewichte untereinander werden hauptsächlich dadurch bedingt, daß beim Verjagen der letzten Wasserteilchen bereits etwas Glycerin mitverdampft, eine Fehlerquelle, die auch das Leffmann-Beam'sche Verfahren besitzt. Wenn man nun weiß, daß der Seifenrückstand auf Grund der ganzen Versuchsanordnung ein bestimmtes Gewicht aufweisen muß, erscheint es überflüssig, den Kolbeninhalt länger

[1]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 205.

zu erhitzen, als bis lediglich der Alkohol verjagt ist, da ja bei dem kombinierten Verfahren das Erhitzen über freier Flamme nicht, wie bei dem Leffmann-Beam-schen, den Zweck des Verseifens zu erfüllen hat. Benutzt man daher einen gewogenen Verseifungskolben, so hat man nach der Entfernung des Alkohols durch Erhitzen lediglich nötig, die Seife mit soviel ausgekochtem Wasser zu verdünnen, daß der Kolbeninhalt 115 g (= 25 g Seife + 90 g Wasser) wiegt.

Beim Verjagen des Alkohols über freier Flamme schäumt hier, wie auch beim Leffmann-Beam'schen Verfahren, der Kolbeninhalt so stark, daß das Verjagen nur langsam möglich ist; man braucht deshalb zu dieser Arbeit 8—10 Minuten. Dieses Hindernis läßt sich in einfacher Weise dadurch beseitigen, daß man der zu erhitzenden alkoholhaltigen Seifenlösung ein etwa linsengroßes Stückchen festen Paraffins zusetzt. Die Wirkung des Paraffins ist sehr auffallend: Das Schäumen des Kolbeninhaltes ist äußerst gering, und man ist in der Lage, innerhalb 2—3 Minuten den Alkohol völlig zu vertreiben.

Sollte sich bei dem Erhitzen über freier Flamme der entweichende Alkohol entzünden, so beende man die Bestimmung ruhig, da infolge des nach außen gerichteten Dampfstromes die Verbrennungskohlensäure nicht in den Kolben zurücktreten kann und deshalb auch, wie die Erfahrung bisher bestätigt hat, Anlaß zu Fehlern nicht gibt.

Die Kombination erhält durch diese Vereinfachungen folgende endgültige Form:

5 g Fett werden in einem 300 ccm fassenden Schott'schen Kolben, dem das Kolbengewicht, vermehrt um 115 g, einvermerkt ist, mit 10 ccm möglichst hellfarbiger Bremer'scher Lauge auf dem Wasserbade verseift. Nachdem in der üblichen Weise die Verseifungszahl festgestellt ist, fügt man zur alkoholischen Seifenlösung 0,5 ccm Bremer'scher Lauge, genau 20 g Glycerin und ein linsengroßes Paraffinstückchen. Der Alkohol wird durch Erhitzen über freier Flamme verjagt und der Kolbeninhalt durch Zusatz von ausgekochtem Wasser auf das dem Kolben einvermerkte Gewicht gebracht. Die so erhaltene Seifenlösung wird mit 50 ccm Schwefelsäure (25 : 1000) zersetzt, worauf nach Zusatz einer starken Messerspitze voll Bimssteinpulver, 0,6 bis 0,7 g gemäß den Angaben von Polenske, genau 110 ccm abdestilliert werden; die weiteren Arbeiten zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen und Polenske'-Zahlen sind dieselben, wie sie in Polenske's Vorschrift angegeben sind, nur daß man an Stelle von $^1/_{10}$ N.-Barytlauge auch $^1/_{10}$ N.-Natron- bezw. Kalilauge verwenden kann.

γ) Eine zweckmäßige Vorrichtung am Polenske'schen Apparat, die sich seit Jahren sehr bewährt hat, besteht darin, daß man den Kolben mit der zu destillierenden Flüssigkeit auf einen Asbestteller stellt, aus dessen Boden eine runde Scheibe von 6,5 ccm Durchmesser herausgeschnitten ist; der Asbestteller darf der Kolbenwand nur an seinem inneren Rand anliegen. Das Erhitzen des Kolbens erfolgt über freier Flamme; da aber auch am Schlusse der Destillation der Kolbeninhalt den von der Flamme berührten Kolbenteil noch völlig ausfüllt, ist ein zersetzender Einfluß der Flamme ausgeschlossen, da der Teller gegen seitlich einwirkende Flammenteile vollständig schützt; es sei erwähnt, daß auch A. Goske[1]) mit dem Erhitzen des Kolbens über freier Flamme sehr gute Erfahrungen gemacht hat. Die soeben beschriebenen Asbestteller sind sehr dauerhaft; obwohl im hiesigen Institut

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 491.

viele hunderte von Bestimmungen ausgeführt wurden, sind an zwei Apparaten seit drei Jahren noch dieselben Teller im Gebrauch.

δ) Rasches Filtrieren des Reichert-Meißl'schen Destillates kann durch ungeeignete Trichter und Filter sehr gehindert werden; es empfiehlt sich deshalb, für diese Zwecke entsprechende Trichter und Filter bereit zu halten. Die dicken quantitativen Filter sind nicht zu empfehlen; sehr gut bewährten sich die billigen, dünnen Sorten, wie z. B. die Filtersorte No. 595 von Schleicher und Schüll. Bei langsamer Filtration kann ein beschleunigtes Durchfließen der Flüssigkeit dadurch bewirkt werden, daß man mittels gelinden Fingerdruckes am Filterrand nach außen hin in bekannter Weise die Saugwirkung einleitet.

ε) Die genaue Ermittelung des Endpunktes der Titration von Reichert-Meißl'schen Destillaten ist besonders dann nötig, wenn es sich um kleine Reichert-Meißl'sche Zahlen handelt, und wenn solche neutralisierten Filtrate noch zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Fettsäuren nach Juckenack und Pasternack[1]) dienen sollen. Es läßt sich nämlich, besonders gut bei der Neutralisation von Destillaten aus Butterfetten, beobachten, daß unter dem letzten Tropfen zugesetzter $^1/_{10}$ N.-Lauge einer sich von seinen Vorgängern dadurch scharf unterscheidet, daß er die Flüssigkeit derart rosarot färbt, daß sie diese Färbung in fast unveränderter Stärke mindestens drei Minuten beibehält. In dieser Weise wurden die Bestimmungen kleiner Reichert-Meißl'schen Zahlen bei der Analyse zahlreicher Mischungen mit bestem Erfolg durchgeführt. Bei guter Beobachtung kann man eine Titration auf den Tropfen genau ausführen; bei Cocosfett und dessen Mischungen kann es sich vielleicht um zwei, allerhöchstens, was übrigens sehr selten vorkommt, um drei Tropfen handeln, da die Caprylsäure, welche in solchen Fällen im Reichert-Meißl'schen Destillat vorherrscht, mit wässerigen, dünnen Laugen träger reagiert.

Bei dieser vereinfachten Versuchsanordnung, wobei natürlich die Benutzung des Polenske'schen Apparates vorausgesetzt ist, werden unter Beobachtung der oben angeführten Punkte die Bestimmungen von Verseifungs-, Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen in 60—70 Minuten möglich sein, und auch bei Doppelbestimmungen gut übereinstimmende Werte liefern:

Analysenergebnisse bei einem Cocosfette.

Bestimmung:	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reichert-Meißl'sche Zahl .	9,10	9,02	9,02	8,97	9,10	8,90	8,95
Polenske'sche Zahl	15,60	15,50	15,35	15,40	15,25	15,25	15,35

Hier dürfte es angezeigt erscheinen, kurz diejenigen Punkte zusammenzustellen, auf die im Interesse möglichst gleichmäßiger Ergebnisse zu achten ist:

a) Abwägen von genau 5 g Fett.

b) Genaue Einhaltung aller Gewichts- und Volumenverhältnisse. Besonders wäge man die 20 g Glycerin genau; von dem Glyceringehalt ist die Höhe der Polenske'schen Zahl abhängig, was leicht bei der Analyse von Cocosfett beobachtet werden kann[2]). Da bei der

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 203.

[2]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 207, Tabelle I C.

neuen Form der Kombination im Gegensatz zum Leffmann-Beam'schen Verfahren ein Glycerinverlust beim Erhitzen über freier Flamme nicht stattfindet, erscheint das neue Verfahren in dieser Hinsicht als das vollkommenere.

c) Man benutze etwa 0,6–0,7 g ziemlich fein gepulverten Bimsstein, jedenfalls keine Stückchen [1]). Es ist eine Hauptbedingung, daß die Destillationsflüssigkeit leicht, ohne zu stoßen, kocht. Die angegebene Bimssteinmenge genügt in allen Fällen, sie ist aber direkt vor der Destillation dem Kolbeninhalt zuzusetzen; bleiben mit Schwefelsäure bereits zersetzte Seifenlösungen mit Bimssteinpulver längere Zeit stehen, so tritt bei der Destillation leicht Stoßen ein, und die Polenske'schen Zahlen werden zu hoch.

d) Das Volumen des Destillates betrage genau 110 ccm. Durch schwaches Erhitzen gegen Ende des Destillationsprozesses ist dies leicht zu erreichen. Bei Cocosfetten können ungleiche Volumen der Destillate erhebliche Fehlerquellen für die Höhe der Polenske'schen Zahlen bedeuten.

Beispiel: Ein und dasselbe Cocosfett lieferte bei dem Destillat 110 ccm als Durchschnittswert für 7 Bestimmungen die Polenske'sche Zahl 15,4; es entspricht daher einem ccm Destillat die Polenske'sche Zahl 0,14. Dem Destillat von 114 ccm entsprach beim Versuch die Polenske'sche Zahl 16,00, dem von 100 ccm eine solche von 13,5. Beträgt das Volumen des Destillates nicht genau 110 ccm, so ist im Gegensatz zur Reichert-Meißl'schen Zahl eine annähernde Korrektur unmöglich.

e) Wenig wichtig ist die Zeitdauer der Destillation [1]); es läßt sich letztere deshalb schon in 15—17 Minuten ausführen.

Die Erfahrungen, die im Laboratorium der Münchener Anstalt mit dem Polenskeschen Apparat und dem kombinierten Verfahren, besonders bei großen Serienarbeiten gemacht wurden, sind so günstige, daß wir beide nur aufs beste empfehlen können; es wird im Laufe der Arbeit noch Gelegenheit sein, zu zeigen, daß die Bestimmung der Polenske'schen Zahl bei Speisefetten im allgemeinen eines der besten analytischen Hilfsmittel ist, über die der Chemiker bei der Fettanalyse überhaupt verfügt, wenn auch nicht in Abrede gestellt werden kann, daß die Resultate des Verfahrens beim Nachweis von Cocosfett in Butterfetten nicht immer gleich gut verwertbare sind; hierüber wird an späterer Stelle noch berichtet werden. Die große Handlichkeit des Polenske'schen Apparates, die Eleganz, mit der mit ihm gearbeitet werden kann, die Möglichkeit, mit ihm einen weiteren, sehr wichtigen analytischen Wert ermitteln zu können, sind Vorzüge, die ihn dem früheren Apparat, gegenüber, der in bezug auf die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahlen dieselben Werte liefert [2]), weit überlegen erscheinen lassen. Es wäre deshalb sehr zu wünschen, wenn der neue Apparat in Bälde als amtlicher anerkannt würde. Die Herren Fachgenossen möchte ich um eine kritische Nachprüfung des oben beschriebenen Verfahrens bitten, da es tatsächlich eine erhebliche Vereinfachung der bisherigen Untersuchungsmethoden darstellt, zumal es unzweifelhaft erscheint, daß die Bestimmungen von Verseifungs-, Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen nicht nur bei Butterfetten, sondern überhaupt bei Speisefetten die Kardinalpunkte zur Beurteilung liefern, und deshalb bei jeder Fettuntersuchung in erster Linie ausgeführt werden sollten. Das neue Verfahren lehnt sich in den hauptsächlichsten Punkten an die alten Vorschriften zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen an und bedeutet deshalb keine prinzipielle Änderung

[1]) Vergl. A. Hesse, Milchwirtschaftl. Zentralbl. 1905, 1, 13.

[2]) Vergl. die hierauf bezügl. Versuche in dieser Zeitschrift 1905, 10, 208 (siehe auch Tabelle I S. 207) und C. Amberger, diese Zeitschrift 1907, 13, 618.

dieser Methoden. Alle Abänderungen sind in der Absicht erfolgt, das Verfahren möglichst einfach zu gestalten, ohne daß darunter die Genauigkeit leidet, aber auch deshalb, damit durch genaue Beschreibung der Teilarbeiten die Willkür des Analytikers im Interesse gleichmäßiger Ergebnisse tunlichst ausgeschaltet wird.

Bei der ursprünglichen Form der Kombination sollte mit dem Destillationsrückstand das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren bestimmt werden. Das ist bei der jetzigen Form der Methode nicht mehr möglich, da die Fettsäuren paraffinhaltig sind, so daß das Molekulargewicht zu hoch ausfallen müßte; wollte man letzteres bestimmen, dann müßte das Verjagen von Alkohol ohne Paraffinzusatz geschehen. Beim heutigen Stande der Wissenschaft kann jedoch von der Ermittelung dieser Größe meistens Abstand genommen werden, da sie bei einem Teil der Speisefette (Schweinefett, Rindstalg usw.) in engstem Zusammenhang mit der Fettverseifungszahl steht, bei Butterfetten aber durch die Höhe der Reichert-Meißl'schen und Verseifungszahl völlig festgelegt ist, so daß man sie aus diesen beiden Zahlen berechnen kann [1]). Ebenso entbehrlich ist die Kenntnis des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren bei Mischungen von Rindsfetten oder Schweinefetten mit Cocosfett; auch in diesen Fällen kann jenes durch die Kenntnis der Verseifungs-, der Reichert-Meißl'schen und hauptsächlich der Polenske'schen Zahl völlig ersetzt werden.

B. Die Bestimmung des Molekulargewichtes der flüchtigen Fettsäuren nach Juckenack und Pasternack [2]).

Die Ermittelung dieser Zahl leistet in vielen Fällen so vorzügliche Dienste [3]), daß sie in die Reihe der amtlichen Methoden aufgenommen werden sollte. Die Anwendung dieses Verfahrens erfolgt im letzten Teil dieser Arbeit; hier sei lediglich einiges über die Methode selbst bemerkt.

a) Die Bestimmung des Molekulargewichtes der Reichert-Meißl'schen Säuren.

Das Verfahren besteht darin, die titrierte Flüssigkeit von der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl auf dem Wasserbad einzudampfen und die Seife nach dem Trocknen im Wassertrockenschrank zu wägen; aus dem Seifengewicht läßt sich das Molekulargewicht der Fettsäuren berechnen.

Man achte auf folgendes:

α) Es werde, besonders bei niedrigen Reichert-Meißl'schen Zahlen, die Neutralisation mit $^1/_{10}$ N.-Lauge sehr genau nach der Angabe auf S. 151 ausgeführt;

β) die Reichert-Meißl'sche Zahl muß mindestens 2,5, womöglich aber 3,0 betragen;

γ) man trockne die Seifen genau 3 Stunden.

Die Methode dient zur Erkenntnis der Natur kleiner Reichert-Meißl'scher Zahlen und ist besonders bei Margarineuntersuchungen zu empfehlen. Ihr Wert liegt auch darin, daß sie in den Rahmen unserer Untersuchungsmethoden bequem hineinpaßt und gestattet, mit den trockenen Seifen noch qualitative Reaktionen anzustellen; als solche sind je nach der Sachlage die folgenden empfehlenswert:

1. Man zersetzt einen Teil der trockenen Seife mit verdünnter Schwefelsäure:

---

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 220.

[2]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 203.

[3]) Vergl. jedoch M. Siegfeld, Milchwirtsch. Zentralbl. 1905, 1, 164.

es tritt entweder der charakteristische Geruch von Butter-, Capron- bezw. Caprylsäure auf, oder überhaupt keiner. Im ersteren Fall handelt es sich um Butterfette oder Cocosfett, bezw. um Mischungen von beiden, im letzteren könnten neben Kohlensäure auch flüchtige Säuren (z. B. Benzoesäure, Salicylsäure) vorhanden sein, die nicht der Fettsäurereihe angehören und zu Konservierungszwecken zugesetzt worden sind.

2. Ein weiterer Teil der trockenen Seife wird mit 3 ccm absolutem Alkohol und etwa 6—8 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure im Reagensglase mäßig erhitzt.

Es entstehen die bekannten Ester: Buttersäureester mit Rumgeruch, oder Capryl- und Capronsäureester mit Geruch nach Kognak, oder der typische Benzoesäureäthylestergeruch.

Diese Reaktionen ergänzen die Bedeutung einer Molekulargewichtsbestimmung oft in wertvoller Weise; das von E. Bemelmans[1]) beobachtete Vorkommen von Benzoesäure in Margarine hätte in dieser Weise nachgewiesen werden können.

b) Die Bestimmung des Molekulargewichtes der Polenske'schen Fettsäuren.

Die Bestimmung dieser Zahl hat mehr theoretisches Interesse und liefert für die Beurteilung nach den bisherigen Erfahrungen keine sehr wertvollen Anhaltspunkte; da die Kenntnis dieses Molekulargewichtes jedoch für die Beantwortung rein wissenschaftlicher Fragen Bedeutung hat, sei das Wichtigste über dessen Bestimmung kurz zusammengefaßt:

α) Die Polenske'sche Zahl betrage mindestens 2,5 und höchstens 10; die Neutralisation erfolge sehr genau.

β) Die Entfernung des Alkohols geschehe so, daß er langsam, ohne zu sieden, verdunstet.

γ) Da zur Lösung der Polenske'schen Säuren neutralisierter Alkohol von 95 % zu verwenden ist, bestimme man den Trockenrückstand von einem bekannten Volumen dieses Alkohols in derselben Weise, wie man das Gewicht der Polenske-schen Seifen ermittelt. Das Ergebnis für den so erhaltenen blinden Versuch zieht man vom gefundenen Seifengewicht ab.

δ) Man trockne die Seifen drei Stunden.

Die trockenen Seifen können in ähnlicher Weise, wie dies bei a beschrieben worden ist, zu qualitativen Reaktionen zwecks Nachweises der Caprylsäure benutzt werden.

C. Weitere neuere Untersuchungsverfahren.

a) Die Bedeutung einer „(Caprin)-Laurin-Myristinsäurezahl" (vergl. S. 165).

b) Das Prinzip der Alkoholanreicherung (vergl. S. 176).

II. Untersuchungen über die Zusammensetzung von Polenske'schen Fettsäuren und die Ursache der verschieden hohen Polenske'schen Zahlen bei Speisefetten.

Es wird gewöhnlich angenommen, daß die Ursache der verschieden hohen Polenske'schen Zahlen bei Fetten lediglich auf deren verschiedenen Gehalt an Capryl- bezw. Caprinsäure zurückzuführen ist, so daß man leicht dazu neigen könnte, die Polenske'sche Zahl als ein Analogon zur Reichert-Meißl'schen zu betrachten, deren Höhe, wenigstens annähernd, von der in einem Fett tatsächlich

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 492.

vorhandenen Menge an flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren abhängig ist. Verschiedene Beobachtungstatsachen weisen nun darauf hin, daß eine solche Anschauung für einen Teil der Speisefette überhaupt nicht, für einen andern nur in beschränktem Maße zutreffend sein kann.

In erster Linie war es die seit Jahren beobachtete Tatsache, daß die Polenskesche Zahl von Rinds- und Schweinefetten stets denselben Wert besitzt, die gegen die oben erwähnte Auffassung sprach. Die Natur hat sich nach allen bisherigen Erfahrungen niemals an Grenzwerte gehalten und es war daher nicht anzunehmen, daß die genannte Konstanz der Polenske'schen Zahl darauf zurückzuführen sei, daß eine bestimmte Säure oder Säuregruppe bei Rinds- und Schweinefetten stets in derselben Menge vorhanden sei und dadurch die Konstanz der Polenske'schen Zahl bewirke.

Diese Überlegungen veranlaßten die nachstehenden Untersuchungen, deren Ergebnisse die einschlägigen Verhältnisse in befriedigender Weise aufklärten.

Wenn man die gebräuchlichen Speisefette nach der Höhe ihrer Polenskeschen Zahlen einteilt, lassen sich folgende vier Gruppen unterscheiden:

A. Rindsfette, Schweinefette, butter- und cocosfettfreie Margarinen, Speiseöle.
B. Butterfette.
C. Cocosfette.
D. Mischungen von Speisefetten.

A. Rindsfette, Schweinefette, butter- und cocosfettfreie Margarinen, sowie Speiseöle.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Fette sind durch Polenske'sche Zahlen gekennzeichnet, deren Höhe nur wenig von dem Wert 0,5 verschieden ist. Wenn man einen Einblick in die Zusammensetzung der Polenske'schen Säuren erhalten will, muß eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt werden; als Untersuchungsobjekt wurde Rindstalg gewählt. Da die bei einer Destillation übergehende Fettsäuremenge eine sehr kleine ist, blieb nichts anderes übrig, als mit je 5 g Fett 8-mal hintereinander die Polenske'sche Destillation auszuführen; die hierbei überdestillierenden, wasserunlöslichen Fettsäuren sämtlicher 8 Destillationen wurden auf einem Filter gesammelt, in der üblichen Weise in neutralem 95 %-igem Alkohol gelöst und titriert. Verbraucht wurden hierbei 3,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge, so daß auf eine Bestimmung ungefähr die Polenske'sche Zahl 0,45 kam. Die mit der genau neutralisierten alkoholischen Flüssigkeit ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab den Wert 252,1, eine Zahl, die von dem Molekulargewicht der Palmitinsäure (= 256) nur wenig verschieden war; es unterlag daher keinem Zweifel, daß unter den Polenske'schen Säuren auch solche Fettsäuren enthalten sein können, die im allgemeinen längst nicht mehr zu den flüchtigen gerechnet werden. Die Tatsache, daß selbst Palmitinsäure noch flüchtig ist und bei Rindstalgen sogar den Hauptbestandteil der Polenskeschen Säuren bildet, klärte die Konstanz der Polenske'schen Zahlen von Fetten dieser Gruppe auf:

Man wird den Tatsachen am nächsten bleiben, wenn man annimmt, daß Rindsfette überhaupt nur äußerst geringe Mengen wirklich leichtflüchtiger, wasserunlöslicher Fettsäuren enthalten, und daß bei der stets gleichartigen Versuchsanordnung des Polenske'schen Verfahrens das dampfförmige Wasservolumen von 110 ccm von der

in erheblicher Menge vorhandenen Palmitinsäure stets ähnlich kleine Mengen in den Kühler mitreißt, so daß die Titration immer die gleichen oder wenigstens fast gleichen Polenske'schen Zahlen ergeben muß.

Ist diese Erklärung richtig, dann müssen folgende Tatsachen bestehen:

1. Die nichtflüchtigen Fettsäuren müssen selbst wieder Polenske'sche Zahlen liefern, die, da wirklich leichtflüchtige Fettsäuren nicht oder nur in Spuren vorhanden sind, von denen der zugehörigen Fette kaum verschieden sein können. Der praktische Versuch bestätigt diese Forderung; die nichtflüchtigen Fettsäuren von Fetten dieser Gruppen lieferten folgende Polenske'schen Zahlen:

	Polenske'sche Zahl	
	der Fettsäuren	des Fettes selbst
Schweinefett	0,40	0,50
Rindsfett	0,45	0,50
Cottonöl	0,40	0,35
Margarine	0,45	0,55
Olivenöl	0,35	0,30

Es gibt also „nichtflüchtige" Fettsäuren bei Speisefetten überhaupt nicht, und man würde diese Bezeichnung besser durch „schwerflüchtige" ersetzen.

2. Wenn bei der Destillation immer derselbe kleine Teil der in erheblicher Menge vorhandenen Palmitinsäure mitgerissen wird, muß die Höhe der Polenske'schen Zahl bei dieser Fettgruppe von der angewandten Fettmenge unabhängig sein, wenn diese nicht äußerst klein ist.

Auch diese Forderung wird durch das Experiment bestätigt, wie aus der nachfolgenden Tabelle II. hervorgeht:

Tabelle II.

Polenske'sche Zahlen bei Anwendung verschiedener Fettmengen.

a) Schweinefett.

Bestimmungen	Angewendete Fettmengen in g									
	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	10
Reichert-Meißl'sche Zahl .	0,72	0,78	0,72	0,65	0,78	0,77	0,72	0,77	0,66	0,77
Polenske'sche Zahl	0,40	0,35	0,40	0,45	0,40	0,45	0,35	0,38	0,45	0,40

b) Rindsfett.

Bestimmungen	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	10
Reichert-Meißl'sche Zahl .	0,54	0,50	0,58	0,55	0,50	0,55	0,57	0,50	0,55	0,48
Polenske'sche Zahl	0,35	0,40	0,40	0,45	0,45	0,50	0,45	0,45	0,40	0,50

c) Butter- und cocosfettfreie Margarine.

Bestimmungen	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	10
Reichert-Meißl'sche Zahl .	0,55	0,45	0,55	0,50	0,48	0,50	0,50	0,55	0,53	0,55
Polenske'sche Zahl	0,40	0,45	0,45	0,50	0,45	0,50	0,50	0,45	0,50	0,50

3. Da die Fette dieser Gruppe einen reichlichen Palmitinsäuregehalt aufweisen, muß mit ein und derselben Gewichtsmenge Fett von 5 g eine große Zahl von

Bestimmungen Polenske'scher Zahlen ähnlicher Höhe ausführbar sein, da ja jedesmal nur ein kleiner Teil des Gesamtpalmitinsäuregehaltes bei der Destillation herübergerissen wird. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die analytischen Ergebnisse bewiesen, die in der nachfolgenden Tabelle III angeführt sind; die Versuche sind jeweils mit 5 und 10 g Fett ausgeführt:

Tabelle III.

Art des Fettes	Angew. Fettmenge	Reihenfolge der Destillationen											
		I		II		III		IV		V		VI	
	g	R.M.Z.[1])	P.Z.[2])	R.M.Z.	P.Z.	R.M.Z.	P.Z.	R.M.Z.	P.Z.	R.M.Z.	P.Z.	R.M.Z.	P.Z.
Schweinefett	5	0,60	0,50	0,33	0,45	0,22	0,45	0,17	0,45	0,17	0,45	0,17	0,45
"	10	0,85	0,45	0,44	0,45	0,28	0,42	0,17	0,40	0,17	0,40	0,17	0,40
"	5	0,60	0,45	0,33	0,45	0,22	0,42	0,17	0,45	—	—	—	—
"	10	0,55	0,45	0,28	0,50	0,17	0 48	—	—	—	—	—	—
"	5	0,55	0,50	0,33	0,45	0,22	0,45	0,17	0,50	0,17	0,45	0,17	0,45
"	10	0,72	0,45	0,39	0,50	0,22	0,50	0,17	0,50	0,17	0,50	0,17	0,45
"	5	0,66	0,48	0,38	0,50	0,22	0,50	0,15	0,50	0,17	0,45	0,17	0,45
"	10	0,77	0,45	0,44	0,50	0,22	0,45	—	—	—	—	—	—
Rindsfett	5	0,52	0,60	0,22	0,65	0,17	0,55	0,17	0,60	0,17	0,55	0,17	0,55
"	10	0,77	0,55	0,39	0,55	0,22	0,55	0,17	0,55	0,17	0,55	0,17	0,55
"	5	0,33	0,50	0,22	0,50	0,17	0,55	—	—	—	—	—	—
"	10	0,50	0,50	0,28	0,50	0,17	0,45	—	—	—	—	—	—
"	5	0,44	0,55	0,17	0,55	0,11	0,50	—	—	—	—	—	—
"	10	0,61	0,52	0,28	0,55	0,17	0,52	—	—	—	—	—	—
Oleomargarin	5	0,33	0,55	0,13	0,50	0,17	0,55	—	—	—	—	—	—
"	10	0,55	0,50	0,28	0,50	0,17	0,55	—	—	—	—	—	—
"	5	0,39	0,55	0,22	0,60	0,17	0,50	—	—	—	—	—	—
"	10	0,66	0,60	0,33	0,65	0,22	0,60	—	—	—	—	—	—
Margarine,	5	0,39	0,50	0,17	0,47	0,11	0.47	0,17	0,50	0,17	0,47	0,17	0,45
frei von	10	0,61	0,50	0,28	0,55	0,17	0,55	—	—	—	—	—	—
Butter- und	5	0,44	0,52	0,22	0,50	0,17	0,50	—	—	—	—	—	—
Cocosfett	10	0,61	0,55	0,17	0,50	0,17	0,50	—	—	—	—	—	—
Cottonstearin	5	0,83	0,45	0,33	0,45	0,22	0,50	0,22	0,50	0,17	0,45	0,17	0,45
"	10	1,49	0,60	0,61	0,60	0,33	0,60	0,33	0,65	0,33	0,60	0,33	0,60
Cottonöl	5	0,39	0,40	0,22	0,45	0,17	0,45	—	—	—	—	—	—
"	10	0,50	0,45	0,28	0,55	0,22	0,50	—	—	—	—	—	—
Olivenöl	5	0,33	0,35	0,19	0,40	0,17	0,40	—	—	—	—	—	—
"	10	0,61	0,45	0,33	0,50	0,17	0,40	—	—	—	—	—	—
Sesamöl	5	0,28	0,40	0,19	0,50	0,17	0,50	—	—	—	—	—	—
"	10	0,39	0,35	0,22	0,40	0,17	0,40	—	—	—	—	—	—

Eine Reihe dieser Bestimmungen wurde dazu benutzt, bei den verschiedenartigsten Speisefetten die Molekulargewichte der übergehenden wasserunlöslichen Fettsäuren zu bestimmen; wie die folgende Tabelle zeigt, schwanken die Worte dieser Molekulargewichte zwischen 248 und 264, sie sind also auch hier nicht weit von dem

[1]) R.M.Z. = Reichert-Meißl'sche Zahl.
[2]) P.Z. = Polenske'sche Zahl.

Wert des Molekulargewichtes der Palmitinsäure (= 256) entfernt, so daß stets die Tatsache bestehen bleibt, daß bei diesen Fetten die Hauptmenge der Polenske'schen Fettsäuren aus Palmitinsäure besteht. Ein Teil der Molekulargewichte liegt über 256, sodaß die Annahme, daß unter Umständen selbst Stearinsäure noch Bestandteil Polenske'scher Säuren sein kann, nicht ungerechtfertigt erscheint, zumal auch A. Hesse[1]) gefunden hat, daß Stearinsäure mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Tabelle IV.

No.	Art der Fette	Angewendete Fettmenge g	Zahl der Destillationen	Verbrauch an 1/10 N.-Lauge für alle Fettsäuren	Polenske'sche Zahl für eine Destillation	Molekular-gewicht der Säuren
1	Rindsfett	4	8	3,30	0,41	262,9
2	„	4	8	3,05	0,38	259,8
3	„	4	8	3,35	0,42	248,0
4	„	4	8	2,95	0,37	249,2
5	„	4	8	3,45	0,43	260,3
6	Schweinefett	4	8	3,20	0,40	263,2
7	„	4	8	3,00	0,38	258,2
8	„	4	8	2,95	0,37	254,9
9	Margarine	5	10	4,00	0,40	253,2
10	Cottonöl	5	10	3,20	0,32	261,9
11	Olivenöl	5	10	2,50	0,25	256,7
12	Sesamöl	5	10	2,50	0,25	264,0
13	Mohnöl	5	10	2,70	0,27	253,8

Nach diesen Befunden besteht kein Zweifel darüber, daß der Polenske'schen Zahl bei dieser Fettgruppe eine ganz andere Bedeutung zukommt als der Reichert-Meißl'schen bei Butterfetten. Sie hat keinen quantitativen sondern lediglich qualitativen Charakter; ihre Höhe steht mit dem tatsächlichen Palmitinsäuregehalt in keinem Zusammenhang. Die Polenske'sche Zahl sagt hier lediglich aus, daß der Wasserdampf von 110 ccm Wasser von einer unbekannten Palmitinsäuremenge soviel Palmitinsäure (hauptsächlich) herüberreißt, daß deren alkoholische Lösung ungefähr 0,5 ccm 1/10 N.-Lauge zur Titration braucht.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich eine praktische Folge für die etwa auszuführende Bestimmung eines sogenannten blinden Versuches.

Als seinerseit das Polenske'sche Verfahren nachgeprüft wurde, haben verschiedene Autoren festgestellt, daß das Glycerin des Handels an sich schon eine Polenske'sche Zahl liefere; im Laboratorium der Münchener Anstalt wurden dieselben Beobachtungen gemacht. Die zur Verwendung gelangten Glycerine lieferten meist Werte von 0,2. Wenn Glycerine geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren enthalten, so stammen diese aus dem Talg, aus dem das Glycerin gewonnen wurde, und nach allem, was die vorstehenden Untersuchungen ergeben haben, ist der Schluß berechtigt, daß auch diese Fettsäuren hauptsächlich aus Palmitinsäure bestehen, so daß es falsch wäre, von einer gefundenen Polenske'schen Zahl den Wert des sogenannten blinden Versuches abzuziehen.

---

[1]) Milchwirtschaftl. Zentralbl. 1905, 1, 16.

B. Butterfette.

Die Polenske'schen Zahlen der Butterfette sind keine Konstanten und liegen erheblich höher als die der Fette der Gruppe A. Im allgemeinen steigt die Höhe der Polenske'schen Zahlen mit den Reichert-Meißl'schen; hierauf beruht die bekannte Polenske'sche Vergleichstabelle. Zahlreiche Nachprüfungen des Polenske'schen Verfahrens haben nun ergeben, daß bei verschiedenen Butterfetten mit gleichen Reichert-Meißl'schen Zahlen sehr häufig die Polenske'schen Zahlen auch gleich oder wenigstens annähernd gleich sind und bezüglich ihrer Höhe sich ziemlich genau mit den entsprechenden Zahlen der Polenske'schen Tabelle decken. Im Laufe der Zeit haben sich aber auch die Fälle gemehrt, in denen trotz der Reinheit der betreffenden Butterfette die Polenske'schen Zahlen weitaus höhere waren, als sie nach Polenske's Tabelle hätten sein dürfen. Diese Tatsachen gaben Veranlassung, zu untersuchen, ob es denn möglich ist, festzustellen, wovon d. h. von der Anwesenheit welcher Fettsäure bezw. Fettsäurengruppe die Höhe der Polenske'schen Zahl abhängig ist.

Der Lösung dieser Frage kommt man näher, wenn man die Ergebnisse der Versuche mit den Fetten der Gruppe A berücksichtigt, und auch hier die Höhe des Molekulargewichtes der Polenske'schen Fettsäuren zur Beurteilung heranzieht.

Wie sich die Fettsäuren von Butterfetten bei der Destillation nach dem Polenske-schen Verfahren verhalten werden, läßt sich aus der Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren von Butterfetten leicht schließen.

Als sogenannte leichtflüchtige Säuren sind vorwiegend Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäuren Bestandteile der Butterfette; von der Anwesenheit der beiden ersteren hängt hauptsächlich die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl ab. Der schwankende Gehalt an Capryl- und Caprinsäure wird die Höhe der Polenske'schen Zahl erheblich beeinflussen; der Gehalt an Caprylsäure ist offenbar die Ursache der mehr oder weniger flüssigen Beschaffenheit von Polenske'schen Säuren von Butterfetten.

Die sogenannten „nichtflüchtigen" Fettsäuren der Butterfette unterscheiden sich von denen der Fette der Gruppe A durch ihr häufig erheblich kleineres Molekulargewicht. Die Ursache dieser Tatsache ist der größere Gehalt der Butterfette an Laurin- bezw. Myristinsäure.

Wenn wir nun wissen, daß Palmitinsäure und wahrscheinlich sogar noch Stearinsäure Bestandteile von Polenske'schen Säuren sein können, versteht es sich von selbst, daß ein erheblicher Gehalt an Myristin- und besonders an Laurinsäure, wie ihn eben die Butterfette aufweisen, auch eine erhöhte Flüchtigkeit der sogenannten „nichtflüchtigen Fettsäuren" zur Folge haben muß; das folgt schon aus der Stellung dieser Säuren in der Ameisensäurereihe.

Es werden also bei Butterfetten die genannten beiden Säuren in erheblicher Menge Bestandteile der Polenske'schen Fettsäuren sein müssen, so daß letztere folgende Fettsäuren enthalten werden: Capryl-, Caprin-, Laurin- und Myristinsäure, vielleicht auch noch Palmitinsäure. Mit diesen Ableitungen stehen nun folgende Tatsachen im Einklang:

1. Die Molekulargewichte der Polenske'schen Fettsäuren liegen nach den bisherigen Literaturangaben [1]) zwischen 177 und 207, sehr häufig jedoch zwischen 190 und 200. Mit diesen Befunden decken sich auch die neuerdings von mir bestimmten Molekulargewichte:

---

[1]) Vergl. Milchwirtschaftl. Zentralbl. 1905, 1, 160 und diese Zeitschrift 1905, 10, 217.

Tabelle V.

Polenske'sche Zahlen reiner Butterfette.

No.	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl		Molekulargewicht der flüchtigen wasserunlöslichen Säuren
			ist	sollte sein	
1	228,5	26,0	2,40	1,90	190,9
2	224,6	25,5	2,20	1,85	188,7
3	233,5	28,1	3,00	2,20	184,9
4	227,9	27,5	2,20	2,10	184,5
5	232,4	25,8	2,85	1,88	196,4
6	231,3	28,6	2,30	2,35	194,4
7	229,6	27,2	2,10	2,02	196,3

Man erkennt aus diesen Ergebnissen und aus den übrigen Literaturangaben, daß die Zusammensetzung der Polenske'schen Fettsäuren großen Schwankungen unterworfen ist, die in dem Vorherrschen bald der, bald jener Fettsäure begründet sind. Die Tatsache aber, daß die Molekulargewichte über dem Wert 172, dem Molekulargewicht der Caprinsäure, liegen, beweist deutlich, daß man bei der Polenske'schen Zahl nicht von einer „Capryl-Caprinsäure-Zahl" reden kann, obwohl es natürlich richtig ist, daß der Aggregatzustand der Polenske'schen Säuren vom Caprylsäuregehalt abhängt. Gerade die in der Nähe von 200, dem Molekulargewicht von Laurinsäure, liegenden Molekulargewichte beweisen, in welchem hohen Maße Laurin- und sogar noch Myristinsäure (Mol.-Gew. 228) an der Zusammensetzung solcher Säuren beteiligt sind.

Es ist damit die Tatsache festgestellt, daß die Höhe der Polenske'schen Zahl von zwei Fettsäuregruppen abhängig ist:

a) vom Gehalt der wirklich leichtflüchtigen Capryl- und Caprinsäure,
b) vom Gehalt der erheblich schwerer flüchtigen Laurin- und Myristinsäure, d. h. auch von dem Molekulargewichte der sog. „nichtflüchtigen" Fettsäuren.

2. Im Gegensatz zu den Fetten der Gruppe A müssen die Polenske'schen Zahlen der Butterfette größer sein als die der zugehörigen schwerflüchtigen Fettsäuren; so betrugen tatsächlich die Polenske'schen Zahlen der letzteren bei einigen Butterfetten 1,1—2,2, während die zugehörigen Werte der Fette selbst zwischen 1,6 und 2,9 lagen. In der Differenz der Polenske'schen Zahlen von Fetten und schwerflüchtigen Fettsäuren drückt sich annähernd der Gehalt an wirklich leichtflüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren aus.

3. Die Polenske'schen Zahlen der schwerflüchtigen Fettsäuren müssen infolge ihres größeren Laurin- und Myristinsäuregehaltes größer sein als die der Fettsäuren der Gruppe A.

Bei letzteren liegen sie, wie bei den Fetten selbst, ziemlich bei 0,5, bei den ersteren nach einer beschränkten Zahl von Bestimmungen, zwischen 1,1 und 2,2; sie sind hier notwendigerweise kleiner als die Werte der Fette selbst.

4. Da die Verschiedenheit im Gehalt an Laurin- und Myristinsäure die Ursache der verschieden hohen Molekulargewichte der schwerflüchtigen Fettsäuren ist, muß die Höhe der Polenske'schen Zahlen durch die Höhe dieses Molekulargewichtes beeinflußt werden.

5. Die Juckenack-Pasternack'sche Differenz ist aber eine logische Folge der verschieden hohen Molekulargewichte schwerflüchtiger Fettsäuren, so daß es außer Zweifel steht, daß die Polenske'sche Zahl von der „Differenz“ in merklicher Weise abhängig wird.

6. Da die „Differenz“ bei Butterfetten mit ein und derselben Reichert-Meißl'schen Zahl bekanntlich verschiedenen Wert besitzen kann, ist auch nicht zu erwarten, daß zu derselben Reichert-Meißl'schen Zahl immer eine bestimmte Polenske'sche Zahl gehört. Diese Folgerung wird durch die Erfahrungen der Praxis bestätigt.

Nach den Erfahrungen des Münchener Instituts stimmt die Höhe der Polenske-schen Zahlen dann ziemlich mit den Zahlen der Vergleichstabelle überein, wenn, was bei vielen Butterfetten zutrifft, die „Differenz“ ungefähr —1 bis +1 beträgt.

Besaß aber die „Differenz“ eines unverfälschten Fettes einen erheblichen Minuswert, dann fanden wir auch stets zu hohe Polenske-sche Zahlen, die eventuell dazu Anlaß geben könnten, einen Gehalt an Cocosfett anzunehmen.

So ergab die Analyse eines Butterfettes, das unter amtlicher Aufsicht aus einem Rahm einer Kleinbauernökonomie gewonnen war, folgende Zahlen:

Refraktion	—3,1
Verseifungszahl	232,4
Reichert-Meißl'sche Zahl	25,8
Polenske'sche Zahl	2,85 (sollte sein 1,88)
Juckenack-Pasternack'sche Differenz	—6,6
Beschaffenheit der Polenske'schen Säuren bei 15°	halbfest
Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	196,4
Molekulargewicht der schwerflüchtigen Fettsäuren	250,8

Angestellte Nachforschungen ergaben, daß keine Coprakuchen gefüttert wurden, sondern hauptsächlich Heu und Rüben; es war also eine Beeinflussung durch Cocosfettbestandteile ausgeschlossen. Nach den neueren Arbeiten von M. Siegfeld[1]) und C. Amberger[2]) werden abnorme Polenske'sche Zahlen in erster Linie auf die Rübenfütterung zurückgeführt; ob dies auch im vorliegenden Falle zutrifft, erscheint bei der verhältnismäßig niedrigen Reichert-Meißl'schen Zahl noch fraglich.

Ich möchte hier aber auf zwei Ergebnisse obiger Untersuchungen aufmerksam machen: Zunächst war die Beschaffenheit der Polenske'schen Fettsäuren eine halbfeste, sodann betrug deren Molekulargewicht 196,4. Beide Tatsachen deuten darauf hin, daß in dem Butterfett wohl keine abnorm große Menge Caprylsäure vorhanden war, sonst wären die Fettsäuren wohl flüssig gewesen und das Molekulargewicht der Säuren hätte einen kleineren Wert besessen. Es erscheint hier doch leicht möglich, daß die zu hohe Polenske'sche Zahl hauptsächlich auf die erhebliche Differenz zurückzuführen ist, die eine Folge eines abnorm großen Laurinsäuregehaltes[3]) war.

[1]) Vergl. M. Siegfeld, diese Zeitschrift 1907, 13, 513.

[2]) Vergl. C. Amberger, diese Zeitschrift 1907, 13, 614.

[3]) Man vergleiche hierzu z. B. die zu niedrige Polenske'sche Zahl des folgenden Butterfettes, dessen „Differenz“ einen erheblichen Pluswert besitzt:

Refraktion	+1,3
Verseifungszahl	220,0
Reichert-Meißl'sche Zahl	26,5
Polenske'sche Zahl	1,35 (sollte sein 1,95)
Juckenack-Pasternack'sche Differenz	+6,5

Hier ist aber der Gehalt an Laurin- bezw. Myristinsäure ein abnorm niedriger.

7. Nachdem es feststeht, daß die Höhe der Polenske'schen Zahl von der Gegenwart von mindestens vier Säuren mit 8, 10, 12 und 14 Kohlenstoffatomen abhängig ist, erscheint es als ein Mangel, daß wir selbst durch eine Molekulargewichtsbestimmung nicht feststellen können, in welchem Umfang die einzelnen der vier Säuren an der Zusammenstellung der Polenske'schen Säuren beteiligt sind. Von der Polenske'schen Zahl wissen wir lediglich, daß sie ein summarischer Begriff ist, einerseits für die im gewöhnlichen Sinne des Wortes leicht flüchtige Capryl- und Caprinsäure, andererseits aber auch für die schwerer flüchtige Laurin- bezw. Myristinsäure.

Die typischen Bestandteile des Cocosfettes, inbezug auf ihren Einfluß auf die Polenske'sche Zahl, sind nun Capryl- und Laurinsäure; wir müßten daher, wenn die Gegenwart von Cocosfett als erwiesen betrachtet werden sollte, nachweisen können, daß beide Fettsäuren in abnormer Menge vorhanden sind. Es wäre also die Ursache einer zu hohen Polenske'schen Zahl durch zwei Ergänzungsdaten klarzulegen, deren eines den Charakter einer „Caprylsäurezahl", deren anderes den einer „Laurin-Myristinsäurezahl" besitzen müßte. Heute sind wir über den wahren Caprylsäuregehalt von Butterfett noch nicht genügend orientiert; die Methode von H. P. Wijsman und J. J. Reijst[1]) war zwar auf dem Caprylsäuregehalt von Butterfetten gegründet, entsprach jedoch, wie verschiedene Nachprüfungen ergaben[2]) nicht den an sie zu stellenden Anforderungen, weil das Verfahren irrtümliche Voraussetzungen als Grundlage hatte. Hier besteht also eine Lücke in der Reihe unserer analytischen Methoden.

Wenn es sich in zweiter Linie darum handelt, eine „Laurin-Myristinsäurezahl" zu schaffen, so sind wir dazu sofort in der Lage; wir brauchen nur die Bestimmung der Polenske'schen Zahl in der Weise abzuändern, daß wir kleine Mengen Butterfett benutzen. Die Caprylsäure geht hierbei größtenteils in das Reichert-Meißl'sche Destillat; es sind daher die Reichert-Meißl'schen Zahlen bei solcher Versuchsanordnung verhältnismäßig viel größer als unter den gewöhnlichen Verhältnissen. Dieselbe Tatsache ist bezüglich der Höhe der Polenske'schen Zahlen zu beobachten. Eine Übersicht über diese Verhältnisse gibt die folgende Tabelle:

Tabelle VI.

Butterfett I[3]) mit normalen Zahlen.

Bestimmung	Zur Destillation benutzte Mengen (g) Butterfett									
	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	10
Reichert-Meißl'sche Zahl .	1,85	3,19	4,29	5,65	6,55	12,05	17,38	22,28	27,6	50,44
Polenske'sche Zahl . . .	0,85	1,05	1,25	1,32	1,40	1,80	1,90	2,10	2,25 soll ein: 2,15	2,70

Butterfett II[3]) mit abnorm niedriger Reichert-Meißl'scher und sehr hoher Polenske'scher Zahl.

Bestimmung	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	10
Reichert-Meißl'sche Zahl .	1,65	2,70	3,72	4,57	5,50	9,63	14,13	18,43	22,16	40,21
Polenske'sche Zahl . . .	0,90	1,30	1,30	1,44	1,50	1,90	2,10	2,20	2,30 soll sein: 1,51	2,75

[1]) Diese Zeitschrift 1906, **11**, 267.

[2]) Diese Zeitschrift 1906, **12**, 588 und Milchwirtsch. Zentralbl. 1906, **2**, 475.

[3]) Beide Fette waren nachweisbar unverfälscht!

Betrachtet man beispielsweise die Reichert-Meißl'sche Zahlen bei dem Butterfett I von 0,4 g und 4 g Ausgangsmaterial, so findet man, daß 10 × 0,4 g die Reichert-Meißl'sche Zahl 31,9 liefern, während eine Destillation von 4 g nur eine solche von 22,3 ergibt, ein Umstand, der hauptsächlich dadurch bedingt ist, daß die Caprylsäure bei kleinen Fettmengen größtenteils gelöst bleibt. Die Polenske-schen Zahlen verhalten sich wie 10 × 1,05 = 10,5 : 2,1; es rüht dies davon her, daß die Menge der überdestillierten Laurin-Myristinsäure weitaus größer ist bei 10 × 0,4 g Fett, als bei 1 × 4 g[1]).

Die etwa vorhandene Caprinsäure wird daher prozentual nur einen kleinen Teil der Polenske'schen Fettsäuren ausmachen, so daß bei Benutzung von wenig Fett die Polenske'sche Zahl tatsächlich den Charakter einer „Laurin-Myristinsäurezahl" erhält, was, wie die Tabelle VII zeigt, auch durch die Höhe des Molekulargewichtes der Säuren bestätigt wird:

Tabelle VII.

No.	Polenske'sche Zahlen bei Anwendung von		Molekulargewichte dieser Säuren		Reichert-Meißl'sche Zahl für 5 g Fett	Fettverseifungszahl
	5 g	0,5 g	bei 5 g	bei 0,5 g		
1	2,15	1,14	196,3	218,4	27,2	229,6
2	2,30	1,15	194,4	216,8	28,6	231,3
3	1,95	1,05	186,3	216,7	25,4	226,1
4	2,40	1,25	—	213,6	26,8	229,0
5	2,20	1,10	190,1	216,7	27,4	228,6
6	2,00	1,10	—	221,6	27,1	226,8
7	2,85	1,60[2])	196,4	212,1	25,8	232,4

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, ist zur Feststellung der „Laurin-Myristinsäurezahl" mit Rücksicht auf die bereits eingeführte Gewichtsmenge von 5 g die Menge von 0,5 g benutzt worden; betrachtet man die Molekulargewichte der Polenske-schen Fettsäuren für 0,5 g Ausgangsmaterial, so erkennt man, daß sie sämtlich den zu erwartenden Werten für Gemische, die vorwiegend aus Laurin- und Myristinsäure (Mol.-Gew. 200 bezw. 229) bestehen, entsprechen, so daß die Polenske'sche Zahl unter solchen Umständen tatsächlich eine „Laurin-Myristinsäurezahl" darstellt. Ähnliche Untersuchungen hat O. Jensen[3]) angestellt; er isolierte die Silbersalze der flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren und kam zu der Anschauung, bei Benutzung kleiner Butterfettmengen erhalte die Polenske'sche Zahl die Bedeutung einer „Caprinsäurezahl". Nach meinen Untersuchungen dürfte sich O. Jensen hier in einem Irrtum befinden. Bemerkt sei hier noch, daß die Polenske'schen Säuren, gewonnen aus 0,5 g Fett zur Bestimmung des Molekulargewichtes nicht ausreichen; man verfährt deshalb in der Weise, daß man 1,5 g Fett mit 10 ccm Bremer'scher Lauge verseift; es werden nach jeweiligem Auffüllen mit

[1]) Entsprechend den Wasservolumen 10×110 ccm und 1×110 ccm.

[2]) Man beachte die hohe Laurin-Myristinsäurezahl dieses Fettes, dessen Analyse S. 161 angeführt ist, und die dort ausgesprochene Ansicht über die Ursache zu hoher Polenske-schen Zahlen.

[3]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 272.

110 ccm Wasser im ganzen drei Destillationen ausgeführt. Die Polenske'schen Säuren der drei Destillate werden auf einem Filter gesammelt; das Waschen und Lösen der Fettsäuren erfolgt nach der dritten Destillation nach Polenske's Angaben.

Die „Laurin-Myristinsäurezahlen" normaler Butterfette liegen ungefähr zwischen 1 und 1,3. Fette mit auffallend großen Minusdifferenzen weisen auch höhere „Laurin-Myristinsäurezahlen" auf (vergl. Tab. VII No. 7), da diese Zahlen vollkommene Analoga zu den Molekulargewichten der nichtflüchtigen Fettsäuren vorstellen. Die neue Zahl kann daher die Bestimmung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren in manchen Fällen ersetzen; ihre praktische Verwertung wird im letzten Abschnitt dieser Arbeit behandelt werden. Bei Butterfetten hat sie mehr theoretisches Interesse, da sie ja ungefähr denselben Beurteilungswert besitzt wie die Kenntnis der Molekulargewichte der nichtflüchtigen Fettsäuren.

Die logische Folge dieser Umstände müßte die sein, daß man die höchstzulässigen Polenske'schen Zahlen für Butterfette mit erheblichen Minusdifferenzen höher bemißt, als für Fette mit normalen Differenzen. Die einwandfreie Beurteilung dieser Frage wird aber erst dann möglich sein, wenn wir ein Mittel besitzen, den Caprylsäuregehalt eines Butterfettes in einfacher Weise genügend genau zu bestimmen.

C. Cocosfette.

Es ist bereits früher[1]), gelegentlich eingehender Untersuchungen von Cocosfetten darauf hingewiesen worden, daß etwa 60% des Cocosfettes aus Laurinsäure bestehen, während der Myristinsäuregehalt erheblich kleiner ist.

Die Cocosfette sind außerdem durch einen reichlichen Caprylsäuregehalt gekennzeichnet, der teils die Ursache der relativ hohen Reichert-Meißl'schen Zahlen ist, teils aber die völlig flüssige Beschaffenheit der nach Polenske erhaltenen Fettsäuren veranlaßt.

Die Polenske'schen Zahlen von Cocosfetten schwanken nach unseren Erfahrungen zwischen 14 und 17; als Molekulargewichte wurden bei einer Reihe von Bestimmungen die Werte 165—170 gefunden. Nach den Untersuchungen der Abschnitte A und B kann kein Zweifel darüber bestehen, daß auch hier ein großer Teil der Polenske'schen Säuren aus Laurinsäure besteht, da ja diese Säure der Hauptbestandteil der Cocosfette ist, und nach dem bisher Behaupteten noch in erheblichem Maße flüchtig sein muß. Wenn also diese Behauptungen richtig sind, müssen selbst die schwerflüchtigen Fettsäuren von Cocosfetten sehr erhebliche Polenske-sche Zahlen aufweisen; bei zwei Fettsäureproben, deren Molekulargewichte 211, bezw. 210,6 betrugen, wurden die Polenske'schen Zahlen 9,2 und 9,8 erhalten. Die Polenske'schen Säuren waren fest und besaßen die Molekulargewichte 187 und 188,2, Zahlenwerte, die offenbar die Folge einer Mischung von Caprinsäure (Mol.-Gew. = 172) und Laurinsäure (Mol.-Gew. = 200) waren, wobei aber nicht ausgeschlossen ist, daß unter den Säuren noch etwas Caprylsäure enthalten war, da die schwerflüchtigen Fettsäuren auch noch eine Reichert-Meißl'sche Zahl von fast 4 ergaben.

Die beiden typischen Fettsäuren des Cocosfettes, Capryl- und Laurinsäure, veranlassen, daß bei veränderten Gewichtsverhältnissen das Polenske'sche Verfahren relativ um so größere Reichert-Meißl'sche und Polenske'schen Zahlen er-

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 229.

geben muß, je kleiner die angewandte Fettmenge ist; die Caprylsäure geht hierbei immer quantitativer in das Reichert-Meißl'sche Destillat über und die Polenske'schen Säuren werden immer laurinsäurereicher. Diese Verhältnisse werden durch folgende Tabelle erläutert:

Tabelle VIII.

a) Analytischer Befund.

Art der Bestimmung	Menge (g) des zur Destillation benutzten Cocosfettes									
	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	10
Reichert-Meißl'sche Zahl .	1,70	2,65	3,20	3,81	4,68	6,38	7,04	7,87	9,35	10,45
Polenske'sche Zahl . . .	5,08	6,80	7,55	8,45	8,55	11,90	13,75	14,85	16,55	18,65

b) Analysenwerte von a, umgerechnet auf 5 g Ausgangsmaterial.

Art der Bestimmung	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	10
Reichert-Meißl'sche Zahl.	42,5	33,1	26,7	23,8	23,4	15,95	11,73	9,84	9,35	5,23
Polenske'sche Zahl . . .	127,0	90,0	62,9	52,8	42,7	29,75	22,92	18,56	16,55	8,33

Wenn man die Erhöhung der Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen bei Benutzung kleiner Mengen Fett mathematisch zum Ausdruck bringen will, muß man, wie dies in der Abteilung b der vorstehenden Tabelle geschehen ist, die unter a gefundenen Werte so umrechnen, als ob die Versuche mit 5 g Fett angestellt worden seien. Ähnliche Betrachtungen hat auch O. Jensen in seiner Arbeit angestellt; seine Ergebnisse können aber mit denen der vorstehenden Tabelle nicht gut verglichen werden, da er unter anderen Bedingungen gearbeitet hat.

Nach obiger Tabelle wird es nicht mehr auffallend erscheinen, daß die von 0,5 g Cocosfett erhaltene „Laurin-Myristinsäurezahl" noch 6,8 betrug; die Polenske'schen Säuren waren fest und hatten das Molekulargewicht 195,1. Die schwerflüchtigen Fettsäuren desselben Cocosfettes lieferten noch eine Laurin-Myristinsäurezahl von 5,7; das Molekulargewicht dieser Säuren betrug 201,7.

Benutzt man aber statt 5 g zur Bestimmung der Polenske'schen Zahl 10 g Cocosfett, dann beträgt die Polenske'sche Zahl nach Tabelle VIII nur 18,65, das Molekulargewicht der betreffenden Säuren etwa 162, ist also erheblich kleiner als das der Säuren aus 0,5 g.

Man erkennt hieraus, daß die Molekulargewichte der Polenske'schen Fettsäuren keine Konstanten, und ebenso, wie die Polenske'sche Zahl selbst, von der angewandten Fettmenge abhängig sind. Je kleiner die benutzte Fettmenge ist, um so höher steigt das Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren und relativ die Polenske'sche Zahl selbst, und umgekehrt.

Die schwerflüchtigen Fettsäuren von Cocosfetten enthalten in der Regel noch etwas Caprylsäure und auch Caprinsäure; wenn diese beiden Säuren in ihrer Hauptmenge durch Destillation entfernt sind, gehen bei weiterer Destillation Fettsäuren über, die hauptsächlich aus Laurin- und wenig Myristinsäure bestehen, wie man nach dem Wesen des Destillationsprozesses auch erwarten muß. Diese Tatsache wird durch die folgende Tabelle IX zum Ausdruck gebracht. Die erste Destillation wurde mit 3 g Fettsäuren ausgeführt; der Kolbenrückstand wurde nach jeder Destillation wieder mit 110 ccm Wasser aufgefüllt und zur folgenden Destillation benutzt.

Tabelle IX.

Bestimmungen	Zahl der Destillationen					
	1	2	3	4	5	6
Polenske'sche Zahl. . . .	9,45	7,85	6,60	6,75	6,35	5,55
Zugehöriges Molekulargewicht	187,9	195,1	201,3	200,2	201,2	206,0

D. Mischungen von verschiedenen Fetten.

Hier sollen mit Rücksicht auf den nächsten Teil der Arbeit hauptsächlich die Mischungen von Fetten der Gruppe A (Schweinefett, Rindsfett usw.) mit Cocosfett näher behandelt worden; auf Mischungen von Cocosfett und Butterfetten hier einzugehen, kann unterbleiben, nachdem bereits bei der Besprechung der Butterfette darauf hingewiesen worden ist, daß die Polenske'sche Zahl infolge der wechselnden Zusammensetzung der Polenske'schen Säuren ein summarischer Begriff ist, der nach zwei Richtungen hin eine Differenzierung in der Weise erfahren müßte, daß er durch Schaffung einer „Caprylsäurezahl“ und einer „Laurin-Myristinsäurezahl“ eine sachgemäße Deutung erfährt.

Nachdem feststeht, daß die Polenske'schen Zahlen von Rinds- und Schweinefetten meist zwischen 0,5 und 0,6 liegen, müssen, nach der Zusammensetzung von Cocosfetten zu schließen, selbst kleine Mengen dieses Fettes eine Erhöhung der Polenske'schen Zahl bedingen, die als Hauptkennzeichen solcher Mischungen zu gelten hat. Bei mäßigem Zusatz werden die Polenske'schen Säuren fest, bei größeren Zusätzen, entsprechend ihrem Caprylsäuregehalt, flüssig sein. Die Polenske'schen Fettsäuren von Rinds- und Schweinefetten bestehen vorwiegend aus Palmitinsäure und besitzen das Molekulargewicht 250—264; andererseits weisen Cocosfette Polenske'sche Säuren auf vom Molekulargewicht 165—170. Es wird daher in Mischungen von Fetten der Gruppe A mit zunehmendem Cocosfettgehalt die Polenske'sche Zahl steigen, das Molekulargewicht der betreffenden Säuren sinken, bis es eben den Wert der entsprechenden Fettsäuren reiner Cocosfette (= 165—170) erreicht hat. Vergleicht man nun bei der folgenden Tabelle X die mit 0,5 g ausgeführten Bestimmungen von Polenske'schen Zahlen und die zugehörigen Molekulargewichte, so findet man, daß letztere höhere sind als die entsprechenden für 5 g Ausgangsmaterial. Es zeigt sich hier eben wieder die Tatsache, daß höher molekulare Fettsäuren um so reichlicher in Polenske'schen Säuren enthalten sind, je kleiner die Gewichtsmenge des angewandten Fettes war.

Da nun eine „Laurin-Myristinsäurezahl“ in erster Linie vom Molekulargewicht der schwerflüchtigen Fettsäuren abhängig ist, werden notwendigerweise Butterfette und cocosfetthaltige Rinds- oder Schweinefette, deren schwerflüchtige Fettsäuren ähnliche Molekulargewichte besitzen, auch ähnliche „Laurin-Myristinsäurezahlen“ ergeben und somit bei Verwendung von 0,5 g Material auch Polenske'sche Säuren liefern, deren Molekulargewichte ähnliche sind.

Schweinefette mit 12—20 % Cocosfett zeigen deshalb dieselben „Laurin-Myristinsäurezahlen“ wie die Butterfette; bei beiden betragen sie ungefähr 1—1,4; dementsprechend müssen die Molekulargewichte der Polenske'schen Fettsäuren auch ähnliche sein und zwischen 211 und 220 liegen; man vergleiche die Ergebnisse der Tabelle VII mit denen für 12—20 %-ige Cocosfettmischungen der folgenden Tabelle:

Tabelle X.
Schweinefette mit Cocosfettzusatz.

No.	Gehalt an Cocosfett %	Für 5 g angewendetes Fett				Für 0,5 g angewendetes Fett			
		Reichert-Meißl'sche Zahl	Molekulargewicht	Polenske'sche Zahl	Molekulargewicht	Reichert-Meißl'sche Zahl	Molekulargewicht	Polenske'sche Zahl	Molekulargewicht
1	6	1,75	—	0,95	—	1,00	—	0,60	236,6
2	10	2,37	134,5	1,30	213,9	1,35	—	0,90	221,6
3	20	3,91	138,1	2,40	208,5	1,40	—	1,40	211,2
4	30	4,87	139,2	3,65	190,8	1,50	—	1,80	206,1
5	40	5,89	138,0	5,05	182,5	1,65	—	2,30	205,5
6	45	6,27	141,8	5,90	179,7	—	—	—	—
7	50	6,77	139,0	6,55	179,2	1,87	—	3,00	201,0
8	55	6,93	138,3	7,30	177,5	—	—	—	—
9	60	7,37	139,9	8,00	175,2	2,40	—	3,60	200,6
10	65	7,40	142,9	9,00	173,5	—	—	—	—
11	70	7,65	140,4	10,00	173,0	2,70	138,2	4,25	195,6
12	75	7,95	142,8	11,00	172,7	—	—	—	—
13	80	8,20	140,3	11,80	171,2	3,08	139,1	5,00	193,7
14	85	8,64	138,9	12,70	170,7	—	—	—	—
15	90	8,68	141,3	13,80	170,8	3,30	140,0	5,75	192,9
16	95	9,02	139,5	14,40	169,9	—	—	—	—
17	100	9,10	139,6	15,50	169,0	3,58	137,1	6,75	193,2

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Höhe der Polenske'schen Zahlen ist die Folge der Flüchtigkeit von Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und wahrscheinlich auch der Stearinsäure, unter den bei dem Polenske'schen Verfahren obwaltenden Destillationsverhältnissen.

2. Die Flüchtigkeit von Laurin- und Myristinsäure ist eine weit größere, als man im allgemeinen anzunehmen geneigt ist; insbesondere ist die von einzelnen Autoren vertretene Ansicht, daß die Polenske'schen Fettsäuren von Butter- und Cocosfetten hauptsächlich aus Capryl- und Caprinsäure bestehen, eine irrige.

3. Da fast alle die in Speisefetten vorkommenden Fettsäuren flüchtige, wenn auch teilweise schwerflüchtige, genannt werden müssen, müssen sämtliche sogenannten „nichtflüchtigen" Fettsäuren nach dem Polenske'schen Verfahren selbst noch Polenske'sche Zahlen liefern.

4. Die Höhe dieser Polenske'schen Zahlen solcher Fettsäuren ist von der Höhe der Molekulargewichte der letzteren abhängig. Je höher die letzteren sind, um so niedriger sind auch die Polenske'schen Zahlen der schwerflüchtigen Fettsäuren:

	Schweinefette und Rindsfette u. s. w.	Butterfette	Cocosfette
Molekular-Gewichte der schwerflüchtigen Fettsäuren	269—275	255—265	210,6—211
Polenske'sche Zahl	0,5—0,6	1,2—2,4	9,2—9,8

5. Die Differenz zwischen der Polenske'schen Zahl eines Speisefettes und der seiner schwerflüchtigen Fettsäuren gibt einen Maßstab für die Menge der in einem Speisefett vorhandenen wirklich leichtflüchtigen und wasserunlöslichen

Fettsäuren. Diese Differenz ist bei Schweinefetten annähernd Null, da ihm wirklich leichtflüchtige Fettsäuren fehlen. Am größten ist die Differenz bei Cocosfetten, die unter allen Speisefetten die größten Mengen leichtflüchtiger wasserunlöslicher Fettsäuren enthalten.

6. Die Polenske'schen Zahlen von Speisefetten und die Molekulargewichte der Polenske'schen Fettsäuren lassen nicht erkennen, in welchem Maße eine bestimmte Säure z. B. die Caprylsäure an der Zusammensetzung dieser Säuren beteiligt ist.

7. Es ist daher die Polenske'sche Zahl ein summarischer Begriff, der mit Rücksicht auf den Nachweis von Cocosfett einer Zerlegung in zwei Ergänzungswerte bedarf, deren einer die Bedeutung einer Caprylsäurezahl und deren anderer die einer „(Caprin)-Laurin-Myristinsäurezahl" erhalten müßte.

8. Zur Bestimmung der ersteren Zahl, die aber für die Beurteilung sehr wichtig wäre, fehlt zurzeit eine genügend einwandfreie Methode; zur „Laurin-Myristinsäurezahl" wird die Polenske'sche Zahl dadurch, daß man letztere wie sonst, aber nur mit kleinen Fettmengen, z. B. 0,5 g, bestimmt.

9. Die Höhe der „Laurin-Myristinsäurezahlen" ist bedingt durch die Größe des Molekulargewichtes der schwerflüchtigen Fettsäuren eines Fettes; je größer letzteres ist, um so kleiner wird die erstere. Ganz verschiedenartige Speisefette, wie z. B. Butterfette und cocosfetthaltige Rindsfette, die ähnliche Molekulargewichte ihrer schwerflüchtigen Fettsäuren und „Laurin-Myristinsäurezahlen" aufweisen, müssen bei der Analyse mit 0,5 g Fett Polenske'sche Fettsäuren von ähnlichem Molekulargewicht liefern.

10. Die „Laurin-Myristinsäurezahlen" können in vielen Fällen dazu dienen, das Molekulargewicht der schwerflüchtigen Fettsäuren zu ersetzen.

11. Die Polenske'sche Zahl ist kein Analogon zur Reichert-Meißl'schen, da ihre Höhe nicht nur von der in einem Fett vorhandenen Menge wirklich leichtflüchtiger und wasserunlöslicher Fettsäuren abhängt, sondern auch wesentlich durch die Flüchtigkeit der schwerflüchtigen Fettsäuren beeinflußt wird. (Es ist deshalb, wie aus Tabelle VI hervorgeht, die Polenske'sche Zahl für 10 g Ausgangsmaterial nur wenig höher als die für 5 g).

12. Bei Mischungen von Cocosfett mit Rinds- oder Schweinefetten steigen die Polenske'schen Zahlen mit dem Cocosfettgehalt; die Molekulargewichte der Polenske-schen Säuren dagegen fallen mit Zunahme der Polenske'schen Zahl, da letztere dann immer reichlichere Mengen von Capryl- und Caprinsäure enthalten müssen.

13. Da die Polenske'schen Zahlen der Butterfette von der Juckenack-Pasternack'schen „Differenz" in bestimmter Weise beeinflußt werden, können bei verschiedenen Butterfetten mit Reichert-Meißl'schen Zahlen derselben Höhe die Polenske'schen Zahlen deshalb nicht immer die gleichen sein, weil auch die „Differenzen" erfahrungsgemäß nicht stets dieselben sind.

14. Im allgemeinen fallen mit steigenden Reichert-Meißl'schen Zahlen die Molekulargewichte der schwerflüchtigen Fettsäuren von Butterfetten, so daß umgekehrt die Polenske'schen Zahlen im großen und ganzen mit den Reichert-Meißl'schen steigen müssen.

15. Solange wir über eine brauchbare „Caprylsäurezahl" nicht verfügen, ist es unmöglich diejenige Fettsäuregruppe zu erkennen, welche eine abnorme Erhöhung der Polenske'schen Zahlen von Butterfetten verursacht; es muß daher zunächst als unentschieden gelten, ob die gelegentlich der Rüben- bezw. Rübenblattfütterungen [1])

[1]) Vergl. M. Siegfeld, diese Zeitschrift 1907, **13**, 513 und C. Amberger daselbst 614.

erhaltenen sehr hohen Polenske'schen Zahlen auch auf einen zu hohen Caprylsäuregehalt zurückzuführen sind, ob sie nicht vielleicht lediglich die Folgen der abnorm niedrigen Molekulargewichte der schwerflüchtigen Fettsäuren sind.

III. Der sichere Nachweis von Cocos- und Butterfett bezw. von beiden in Rinds- und Schweinefetten oder Margarine.

Die Tatsache, daß Butterfette, bezw. Cocosfette höhere Polenske'sche Zahlen aufweisen als Rinds- oder Schweinefette und butter- bezw. cocosfettfreie Margarinen hat zur Folge, daß in Mischungen dieser Fette die an sich konstante Polenske'sche Zahl der ersteren drei Fettarten entsprechend der Menge des zugesetzten Butter- oder Cocosfettes steigen muß. In bezug auf das Verhältnis der Reichert-Meißl'schen Zahl zu der Polenske'schen ist an die bekannte Tatsache zu erinnern, daß bei Butterfetten die Polenske'sche Zahl im Verhältnis zur Reichert-Meißl'schen sehr klein ist; sie beträgt ungefähr 8—10% der letzteren. Umgekehrt ist es bei Cocosfetten, bei welchen die Polenske'sche Zahl etwa doppelt so groß ist als die Reichert-Meißl'sche Zahl. Es müssen demnach bei butterfett- und cocosfetthaltigen Mischungen zwischen Polenske'scher und Reichert-Meißl'scher Zahl bestimmte, für beide Fettarten charakteristische Zahlenverhältnisse zu beobachten sein, die einen Schluß zu ziehen gestatten, ob die Mischung lediglich Butterfett, oder Cocosfett, oder aber vielleicht beide Fette enthält. Diese Fragen können für den Nahrungsmittelchemiker besonders dann Bedeutung bekommen, wenn es sich bei der Untersuchung von Margarine darum handelt, festzustellen, worauf die Höhe einer gefundenen Reichert-Meißl'schen Zahl zurückzuführen ist. Im allgemeinen hat man sich bisher in dieser Frage auf den Ausfall der Verseifungszahl und die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl gestützt; aus einer relativ hohen Verseifungszahl hat man dann auf die Gegenwart von Cocosfett geschlossen. Beide Zahlen geben aber nur dann sichere Anhaltspunkte, wenn Cocosfett in nicht zu kleiner Menge vorhanden ist. Eine Margarine von der Verseifungszahl 195 läßt sich aber, wie Tabelle XII zeigt, mit 7% Cocosfett versetzen, ohne daß die Verseifungszahl über 200 hinaussteigt; in einem solchen Falle wäre man daher, ohne weitere analytische Daten heranzuziehen, leicht in der Lage, die Reichert-Meißl'sche Zahl von 1,9 auf die Anwesenheit von Butterfett zurückzuführen. Diesem Irrtum wollte A. Kirschner[1]) mit seinem vom theoretischen Standpunkt aus einwandfreien Verfahren zum Nachweis von Butterfett neben Cocosfett in Margarine vorbeugen. Das Verfahren ist zweifellos geeignet, seinen Zweck zu erfüllen, aber man hat in der Polenske'schen Zahl und dem Molekulargewicht der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren zwei Hilfsmittel, die bequemer zum Ziel führen.

Will man die Polenske'sche Zahl zu diesem Zweck heranziehen, so ist es nötig, auf Grund von Versuchen mit geeigneten Mischungen festzustellen, wie sich in letzteren praktisch das Verhältnis von Polenske'scher und Reichert-Meißl'scher Zahl gestaltet, wenn die Mischungen Cocosfett, oder Butterfett, bezw. beide Fette enthalten.

A. Mischungen von Rinds- oder Schweinefetten bezw. cocosfettfreien Margarinen mit Butterfetten.

Die relativ niedrigen Polenske'schen Zahlen der Butterfette und deren verhältnismäßig hohen Reichert-Meißl'schen Zahlen bedingen bei butterfetthaltigen

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 65.

Mischungen zwischen beiden Zahlen ganz charakteristische Verhältnisse, die von denen cocosfetthaltiger Mischungen scharf unterschieden sind, wenn die betreffenden Zusätze keine zu kleinen waren.

Das Charakteristische dieser Mischungen bleibt stets die Tatsache, daß zu einer relativ hohen Reichert-Meißl'schen Zahl eine ziemlich niedrige Polenske'sche gehört, wie das in der folgenden Tabelle XI zum Ausdruck kommt.

Es wurden zu den Mischungen absichtlich zwei ganz verschiedene Butterfette gewählt; das Fett I besaß eine normale Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahl, während bei dem Fett II die Reichert-Meißl'sche Zahl sehr niedrig, die Polenske'sche Zahl aber abnorm hoch war. Beide Butterfette waren nach ihrer Herkunft als bestimmt unverfälscht zu bezeichnen; sie zeigten folgende Analysenwerte:

	Butterfett I	Butterfett II
Refraktion	—1,6 (bei 40° = 42,6)	—2,2 (bei 40° = 42,0)
Verseifungszahl	228,5	225,1
Reichert-Meißl'sche Zahl . . .	27,6	22,2
Polenske'sche Zahl	2,25 (sollte sein: 2,15)	2,3 (sollte sein: 1,51)
Jodzahl	35,73	30,15

Der Grundkörper der Mischungen bestand aus Rindsfett von folgender Zusammensetzung:

Refraktion	+3,0 (bei 40° = 47,2)
Verseifungszahl	195,8
Reichert-Meißl'sche Zahl	0,55
Polenske'sche Zahl	0,50
Jodzahl	39,6

Die analytischen Ergebnisse dieser Mischungen waren folgende:

Tabelle XI.

Butterfett I					Butterfett II					Verseifungszahl kann im allgemeinen schwanken zwischen
Abgerundete Reichert-Meißl'sche Zahl	Gefundene Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-sche Zahl	Verseifungszahl	Gehalt an Butterfett %	Abgerundete Reichert-Meißl'sche Zahl	Gefundene Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-sche Zahl	Verseifungszahl	Gehalt an Butterfett %	
1	1,15	0,48	196,7	2,5	1	1,01	0,60	196,6	3,4	196—201
2	2,10	0,55	198,2	6,0	2	1,95	0,65	197,8	6,9	197—202
3	3,14	0,60	199,4	9,0	3	2,95	0,70	198,8	11,1	198—203
4	4,02	0,63	200,5	12,0	4	4,00	0,85	199,8	16,0	199—204
5	5,00	0,65	201,1	15,5	5	4,95	0,90	201,5	20,0	200—205
6	6,20	0,75	202,0	19,0	6	6,05	0,95	203,0	26,0	201—206
7	6,95	0,70	203,1	21,4	7	7,10	1,05	205,4	30,6	202—207
8	8,00	0,80	204,4	25,6	8	8,00	1,15	206,4	34,5	203—208
9	9,10	0,90	205,3	28,8	9	8,95	1,20	207,5	39,2	204—209
10	9,85	0,97	206,8	31,6	10	10,20	1,30	208,6	44,0	205—210

Da es bei der Beurteilung von Mischungen darauf ankommt, das zwischen Reichert-Meißl'scher und Polenske'scher Zahl bestehende Verhältnis kennen zu lernen, erfolgte in obiger Tabelle die Anordnung der Analysen nach der Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahlen und nicht nach dem Prozentgehalt des zugesetzten Butterfettes. Es geschah dies auch deshalb, weil wir im praktischen Fall ja zunächst die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl feststellen, ohne daß wir aber,

wie die vorstehende Tabelle lehrt, bei der verschiedenen Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahlen von Butterfetten überhaupt in der Lage wären, den Butterfettgehalt besser als schätzungsweise bestimmen zu können. Wie die Tabelle zeigt, kann eine Reichert-Meißl'sche Zahl von 10 je nachdem einen Gehalt von 31,6—44 % Butterfett anzeigen. Da allerdings die Reichert-Meißl'sche Zahl 22,16 des Butterfettes II eine abnorm niedrige ist, wird man im allgemeinen den Tatsachen am nächsten bleiben, wenn man bei der Schätzung des Butterfettgehaltes die niederen Prozentgehalte der Mischungen des Butterfettes I heranzieht. Die in der letzten Kolumne der Tabelle angeführten Verseifungszahlen sind für zwei extreme Fälle berechnet:

a) Die niederen Zahlenwerte der linken Reihe: Der Berechnung liegt zugrunde, daß die Verseifungszahlen des Rindsfettes und Butterfettes 195 bezw. 225 betragen.

b) Die höheren Zahlenwerte der rechten Reihe: Es sind für Rinds- und Butterfett die Verseifungszahlen 200 und 230 gewählt.

Die tatsächlich bei Mischungen mit entsprechenden Reichert-Meißl'schen Zahlen gefundenen Verseifungszahlen werden in den allermeisten Fällen innerhalb der angegebenen Grenzen liegen, was auch bei den praktisch ermittelten Zahlen der Tabelle XI der Fall ist.

Die Tabelle geht bis zur Reichert-Meißl'schen Zahl 10; es ist hier deshalb aufgehört worden, weil die entsprechende Tabelle cocosfetthaltiger Rindsfette zwischen den Werten 9 und 10 eine natürliche Grenze hat, die beim Gehalt von 100 % Cocosfett erreicht ist. Cocosfetthaltige Mischungen mit höheren Reichert-Meißl'schen Zahlen müssen aber schon Butterfett enthalten. Mischungen, die viel Cocosfett und wenig Butterfett enthalten, dürften praktisch kaum vorkommen; umgekehrt ist der Nachweis von relativ viel Butterfett neben wenig Cocosfett bei Mischungen, deren Reichert-Meißl'sche Zahlen den Wert 10 nicht erheblich übersteigen, wie aus dem folgenden hervorgeht, unschwer zu führen.

Den Ausgangspunkt für die Beurteilung von solchen Mischungen bildet stets die Polenske'sche Zahl; sie ist für diese Art der Untersuchungen der wichtigste aller analytischen Werte.

Das gilt nicht nur für Butterfett- oder Cocosfettzusätze, sondern auch für Mischungen, die beide letzteren Fette nebeneinander enthalten, wie wir sie in Form von Margarinen im Handel treffen können.

Die Polenske'schen Zahlen von reinen Rindsfetten und Margarinen, welche weder Butterfett noch Cocosfett enthalten, liegen bekanntlich bei 0,5—0,6. Man kann nun, wie die Tabelle XI zeigt, den genannten Fetten erhebliche Butterfettmengen zusetzen, ohne daß die Polenske'schen Zahlen solcher Mischungen erheblich steigen. Es steigt zwar mit dem Prozentgehalt des zugesetzten Butterfettes auch die Höhe der Polenske'schen Zahl, aber die Erhöhung der letzteren erfolgt so langsam und ist in vielen Fällen eine so unbedeutende, daß eine Verwechselung mit cocosfetthaltigen Rindsfetten mit den gleichen Reichert-Meißl'schen Zahlen ausgeschlossen ist (vergl. Tab. XII). Zweifel können allerdings dann entstehen, wenn die Reichert-Meißl'schen Zahlen niedrig sind und die Mischungen dadurch den entsprechenden cocosfetthaltigen ähnlich werden. In solchen Fällen wird das später zu beschreibende Verfahren der Alkoholanreicherung die gewünschte Entscheidung meist mit großer Sicherheit ergeben.

Will man also eine Mischung mit Sicherheit als eine butterfetthaltige bezeichnen, so hat man wie folgt zu verfahren:

1. Man bestimmt möglichst genau die Verseifungs-, Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahl.

2. Man stellt durch den Vergleich mit Tab. XI fest, ob die gefundenen Werte, insbesondere das Verhältnis zwischen Reichert-Meißl'scher und Polenske'scher Zahl den bei butterfetthaltigen Mischungen zu erwartenden Zahlen annähernd entsprechen.

3. Man bestimmt nach dem Juckenack-Pasternack'schen Verfahren das Molekulargewicht der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren, das meist zwischen 100 und 106 liegt. Bedingung hierbei ist, daß die Reichert-Meißl'sche Zahl mindestens 3 beträgt.

4. Man stellt mit den trockenen Reichert-Meißl'schen Seifen die qualitativen Buttersäurereaktionen an:

a) Mit kalter verdünnter Schwefelsäure zerlegt: Starker Buttersäuregeruch;

b) mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure mäßig erhitzt: Geruch nach Rum (Buttersäureäthylester).

Sind die Anforderungen der Punkte 2 und 4 erfüllt, dann ist die Gegenwart von Butterfett als erwiesen zu betrachten.

B. Mischungen von Rinds- oder Schweinefetten, bezw. butterfettfreien Margarinen mit Cocosfett.

Zusätze von Cocosfett zu Rindsfetten u. s. w. beeinflussen die Höhe der Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen in ganz anderer Weise, als man das bei den Analysen butterfetthaltiger Mischungen beobachten kann.

Bei cocosfetthaltigen Mischungen steigen beide Zahlen mit zunehmendem Cocosfettgehalt langsam an. Die Löslichkeitsverhältnisse der Caprylsäure bedingen nun, daß bei kleinerem Cocosfettgehalt die Caprylsäure ziemlich vollständig im Reichert-Meißl'schen Destillat gelöst bleibt, so daß die Reichert-Meißl'sche Zahl in diesen Fällen rascher zunimmt als die Polenske'sche, und daß die flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren zunächst fest sind.

Bei stärkerem Kokosfettgehalt löst sich die übergehende Caprylsäure immer unvollkommener im Reichert-Meißl'schen Destillat, so daß die Reichert-Meißl'sche Zahl immer langsamer steigt, umgekehrt aber die Polenske'sche stets rascher, weil die Polenske'schen Säuren nicht nur immer reicher an Caprylsäure und damit stets dünnflüssiger werden, sondern auch größere Laurinsäuremengen enthalten müssen. Bei etwa 50%-igen Mischungen besitzen daher Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahlen annähernd denselben Wert, bei noch höherem Cocosfettgehalt ist aus denselben Gründen die Polenske'sche Zahl größer als die Reichert-Meißl'sche; bei 100% Cocosfett ist die Polenske'sche Zahl fast doppelt so hoch als die Reichert-Meißl'sche Zahl. Diese Erscheinung läßt sich dadurch besonders auffallend darstellen, daß man die für die einzelnen Prozentgehalte an Cocosfett gefundenen Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen jeweils auf 100% Cocosfett umrechnet, wie das in den beiden zweitletzten Kolumnen der Tabelle XII geschehen ist. Bei den umgerechneten Polenske'schen Zahlen sind diese Verhältnisse erst von ungefähr 12% ab beobachtbar, weil vorher der Palmitinsäuregehalt der Polenske'schen Säuren sichtlich stört.

Das Wasservolumen 110 ccm wird, wie O. Jensen[1]) gezeigt hat, durch die

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 272.

Capron- und Caprylsäuremenge, die aus 5 g Cocosfett in das Destillat übergeht, ziemlich gesättigt, so daß bei einer Vermehrung des Cocosfettes von 5 auf 10 g, wie aus der Tab. VIII hervorgeht, die Erhöhung der Reichert-Meißl'schen Zahl von 9,35 auf 10,45 in keiner Weise der verdoppelten Menge des Ausgangsmateriales entspricht.

Die Kenntnis solcher Tatsachen ist für den Chemiker deshalb notwendig, weil es, wie auch O. Jensen in seiner Arbeit betont, falsch wäre, wenn man die bekannte Reichert-Meißl'sche Zahl 8 oder 9 des Cocosfettes zur Berechnung der Reichert-Meißl'schen Zahlen seiner Mischungen in ähnlicher Weise benutzen wollte, wie man das mit annähernder Genauigkeit bei Butterfettmischungen mit einer bekannten Reichert-Meißl'schen Zahl eines Butterfettes tun kann.

Im übrigen vergleiche man das analytische Material der folgenden Tabellen:

Tabelle XII.

Gehalt an Cocosfett %	Verseifungszahl kann schwanken zwischen	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-sche Zahl	Durch je 1% Cocosfett wird erhöht die		Bezogen auf 100% Cocosfett	
				Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-sche Zahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-sche Zahl
1	195,5—200,7	0,75	0,60			75,0	60,0
2	196,1—201,3	0,90	0,65			45,0	32,5
3	196,7—202,0	1,00	0,70			33,3	23,3
4	197,3—202,6	1,27	0,85			31,75	21,25
5	198,0—203,3	1,42	0,90	um je	um je	28,4	18,0
6	198,6—203,9	1,65	0,95	0,19	0,08	27,5	16,0
7	199,2—204,6	1,90	1,05			27,1	15,0
8	199,8—205,2	2,10	1,15			26,25	14,4
9	200,4—205,9	2,25	1,20			25,0	13,3
10	201,0—206,5	2,37	1,30			23,7	13,0
12	202,2—207,8	2,74	1,40			22,8	11,7
14	203,4—209,1	3,10	1,65			22,1	11,8
16	204,6—210,4	3,30	1,90	um je	um je	20,6	11,9
18	205,8—211,7	3,58	2,16	0,15	0,11	19,9	12,0
20	207,0—213,0	3,91	2,40			19,55	12,0
22,5	208,5—214,6	4,24	2,70			18,8	12,0
25	210,0—216,1	4,51	3,00			18,0	12,0
27,5	211,5—217,8	4,68	3,30	um je	um je	17,0	12,0
30	213,0—219,5	4,84	3,65	0,15	0,125	16,15	12,2
35	216,0—222,7	5,34	4,25			15,3	12,1
40	219,0—226,0	5,89	5,05			14,75	12,6
45	222,0—229,2	6,27	5,90	um je	um je	13,9	13,1
50	225,0—232,5	6,77	6,55	0,09	0,14	13,5	13,1
55	228,0—235,7	6,93	7,30	um je	um je	12,6	13,3
60	231,0—239,0	7,37	8,00	0,06	0,15	12,3	13,3
65	234,0—242,2	7,40	9,00			11,4	13,8
70	237,0—245,5	7,75	10,00			11,1	14,3
75	240,0—248,7	7,95	11,00	durch-	durch-	10,6	14,7
80	243,0—252,0	8,25	11,80	schnitt-	schnitt-	10,3	14,75
85	246,0—255,2	8,64	12,70	lich um	lich um	10,2	14,9
90	249,0—258,5	8,68	13,80	je 0,04	je 0,19	9,65	15,3
95	252,0—261,8	9,00	14,40			9,5	15,15
100	255,0—265,0	9,00	15,60			9,0	15,6

Tabelle XIII.

Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl	Gehalt an Cocosfett %	Polenske-sche Zahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Gehalt an Cocosfett %
0,5	0,5	0	0,5	0,50	0
0,75	0,6	1	0,75	1,13	3,5
1,0	0,7	3	1,0	1,85	6,5
1,5	0,92	5,5	1,5	2,85	13
2,0	1,1	7,5	2,0	3,45	17
2,5	1,35	11	2,5	4,05	21
3,0	1,55	13	3,0	4,51	25
3,5	2,1	17,5	3,5	4,75	29
4,0	2,5	21,3	4,0	5,15	33
4,5	3,0	25	4,5	5,45	36
5,0	3,9	32	5,0	5,80	39
5,5	4,5	37	5,5	6,10	43
6,0	5,2	41	6,0	6,35	46
6,5	6,2	47,5	6,5	6,70	49
7,0	7,45	56	7,0	6,85	53
7,5	9,3	66,5	7,5	7,05	56,5
8,0	11,1	76	8,0	7,37	60
8,5	12,45	83	8,5	7,38	62,5
9,0	14,4—15,6	95—100	9,0	7,40	65
—	—	—	10,0	7,75	70

Die Reichert-Meißl'schen Fettsäuren solcher Mischungen bestehen, nach der Höhe ihres Molekulargewichtes zu schließen, aus Capron- und Caprylsäure; demgemäß findet man, wie hoch die Reichert-Meißl'sche Zahl auch sein mag, das Molekulargewicht dieser Säuren zwischen 132 und 142 liegend, da Capronsäure das Molekulargewicht 116, Caprylsäure ein solches von 144 aufweist; Caprinsäure ist im Reichert-Meißl'schen Destillat nicht mehr löslich, Buttersäure ist aber bekanntlich im Cocosfett nicht enthalten. Nach O. Jensen sind im Reichert-Meißl'schen Destillat aus 5 g Cocosfett Capron- und Caprylsäure im Verhältnis 1:5 enthalten, so daß das Molekulargewicht der Reichert-Meißl'schen Säuren $\frac{116 + 5 \times 144}{6} = 139{,}34$ betragen muß. Dieser, oder wenigstens ein ähnlicher Wert wird bei der Juckenack-Pasternack'schen Methode auch gefunden; so ergab die Analyse von vier verschiedenen Cocosfetten die Werte: 138,4 — 139,7 — 141,9 — 140,0 ein Beweis, daß das Verfahren mit der Silbersalzmethode übereinstimmende Werte gibt. Hiermit übereinstimmende Zahlen gaben auch die Analysen von cocosfetthaltigen Rindsfetten; man vergleiche die entsprechenden Molekulargewichte der Tabelle X.

Wenn es sich also darum handelt, eine Mischung als eine lediglich cocosfetthaltige zu erkennen, so müssen, ähnlich wie bei butterfetthaltigen Mischungen, folgende Feststellungen gemacht werden:

1. Bestimmung der Verseifungszahl, Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahl.

2. Vergleich der gefundenen Analysenwerte mit dem zugehörigen Analysenbild

der Tabelle XII bezw. XIII; besonders ist das Verhältnis der Polenske'schen zur Reichert-Meißl'schen Zahl zu beachten.

3. Man bestimme das Molekulargewicht der Reichert-Meißl'schen Säuren; es soll über 130 liegen (zwischen 132 und 142).

4. Je nach Umständen führt man die qualitativen Caprylsäurereaktionen aus. (Vergl. S. 154.)

Haben die Untersuchungen in bezug auf die drei letzten Punkte befriedigende Ergebnisse geliefert, so wird die Anwesenheit von Cocosfett als erwiesen betrachtet.

C. Mischungen von Rindsfett mit Butter- und Cocosfett (butter- und cocosfetthaltiger Margarine).

Da nach dem Margarinegesetz eine Margarine nicht mehr als 4—5 % Butterfett enthalten darf, entsprechend dem Fettgehalt von 100 Gewichtsteilen Milch, sind Reichert-Meißl'sche Zahlen, die erheblich größer sind als 2, dann zu beanstanden, wenn ihre Höhe lediglich von der Anwesenheit von Butterfett herrührt. Ist gleichzeitig Cocosfett zugegen, so kann die Reichert-Meißl'sche Zahl einen erheblich größeren Wert besitzen, ohne daß der Butterfettgehalt einer Margarine die gesetzlich erlaubte Menge überschreiten muß. Der Chemiker muß also in der Lage sein zu entscheiden, ob die bei der Untersuchung einer Margarine gefundene Reichert-Meißl'sche Zahl von der Gegenwart von Butterfett oder Cocosfett herrührt oder ob sie die Folge der Anwesenheit beider Fette ist.

Bisher war die Entscheidung einer solchen Frage häufig keine sehr leichte, da vor der Bekanntgabe der Polenske'schen Methode es nur möglich war, größere Cocosfettmengen in Margarinen nachzuweisen. Es war also möglich durch kleine Cocosfettzusätze dort einen Butterfettgehalt vorzutäuschen, wo er vielleicht sogar deklariert, aber tatsächlich gar nicht vorhanden war. Für die Untersuchung und Entscheidung solcher Fälle hat das Polenske'sche Verfahren eine große Bedeutung; es scheint aber noch nicht in dem Umfang zu diesem Zweck benutzt zu werden, wie dies die Brauchbarkeit des Verfahren angezeigt erscheinen läßt, zumal wir heute durch das Prinzip der Alkoholanreicherung in zweifelhaften Fällen eine sichere Entscheidung zu liefern imstande sind, wobei die Höhe der Polenske'schen Zahl den Ausgangspunkt für die Beurteilung bildet.

Wenn wir zu entscheiden haben, ob irgend eine Mischung von Speisefetten gleichzeitig Butterfett und Cocosfett enthält, so stellt man, wie bei Cocos- bezw. butterfetthaltigen Mischungen, die Verseifungszahl, Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahl fest, achtet in erster Linie auf das Verhältnis, das zwischen den beiden letzteren besteht, und bestimmt, wenn es die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl erlaubt, das Molekulargewicht der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren.

Der Vergleich der Analysenwerte mit den entsprechenden Werten der Tabellen XI und XII bezw. XIII wird dann ergeben müssen, daß das gefundene analytische Bild mit keiner der Tabellen genügend übereinstimmt, und daß das Molekulargewicht der Reichert-Meißl'schen Säuren zwischen 106 und 130 liegt; je nachdem Butterfett oder Cocosfett in der Mischung vorherrscht, wird das Molekulargewicht näher bei 106, bezw. bei 130 gefunden werden.

Mischungen von Margarine mit Cocos- und Butterfett gaben folgende analytischen Werte:

a) Margarine mit 5% Butterfett und 5% Cocosfett.

Refraktometeranzeige (Butterskala)	+2,9
Verseifungszahl	201,6
Reichert-Meißl'sche Zahl	2,92
Polenske'sche Zahl	0,85
Molekulargewicht der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren	118,0

b) Margarine mit 4% Butterfett und 6% Cocosfett.

Refraktometeranzeige (Butterskala)	+2,7
Verseifungszahl	202,2
Reichert-Meißl'sche Zahl	2,81
Polenske'sche Zahl	0,90
Molekulargewicht der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren	126,8

Betrachtet man die Polenske'schen Zahlen beider Mischungen unter Heranziehung der Tabelle XI, so findet man sie im Verhältnis zu den Reichert-Meißl'schen Zahlen etwas hoch. Benutzt man jedoch die Tabellen XII und XIII zum Vergleich, dann erscheinen die Reichert-Meißl'schen Zahlen zu hoch. Diese Umstände deuten darauf hin, daß sowohl Butter- wie auch Cocosfett vorhanden sind; diese Vermutung wird durch die Höhe der Molekulargewichte der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren bestätigt.

Denjenigen Fachgenossen, die sich mit Untersuchungen ähnlicher Art nicht häufig beschäftigen, mögen vielleicht die ziemlich kleinen Zahlen, die hier zur Beurteilung herangezogen werden, etwas bedenklich erscheinen; dem gegenüber möchte ich darauf hinweisen, daß bei genauem Arbeiten solche kleinen Analysenwerte sich sehr scharf bestimmmen lassen, daß besonders die Ermittelung der Polenske'schen Zahlen mit großer Genauigkeit möglich ist, so daß Bedenken in dieser Hinsicht nicht zu bestehen brauchen.

Wenn aber bei irgend einer Analyse dieser Art bezüglich der Zusammensetzung eines Fettes deshalb Zweifel bestehen, weil man vielleicht glaubt, daß kleine Analysendaten schlecht richtig zu deuten sind, dann wird das Alkoholanreicherungsverfahren, mit dem sich der folgende Abschnitt befassen soll, die Sachlage unzweideutig klären.

IV. Der sichere Nachweis kleiner Mengen von Cocosfett und Butterfett, bezw. von beiden Fetten nebeneinander, in Rindsfett, Schweinefett und Margarine durch das Prinzip der Alkoholanreicherung.

Die Entscheidung, ob in einer Mischung Cocosfett, Butterfett oder beide Fette vorhanden sind, ist nach dem Vorhergesagten immer davon abhängig, daß genügend große Mengen dieser Fette vorhanden sind. Schon die beiden zuletzt angeführten Analysen zeigen, daß es unter Umständen bei noch kleineren Mengen von Cocosfett bezw. Butterfett, besonders wenn beide vorhanden sind, sehr schwer sein kann, ohne weiteres die Natur der Mischung festzustellen. Das beste Kriterium für die Anwesenheit von Cocosfett ist die Polenske'sche Zahl. Wie das obige Beispiel a zeigt, können solche Mischungen analytische Zahlen aufweisen, die, abgesehen vom Molekulargewicht der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren, von denen bestimmter cocosfettfreier Mischungen von Butterfetten mit Rindsfetten bezw. Margarinen kaum abweichen. Es sei hier z. B. darauf aufmerksam gemacht, daß nach der Tabelle XI das Butterfett II bei der Reichert-Meißl'schen Zahl von 4 dieselbe Polenske'-

sche Zahl aufweist, wie das obige Beispiel a, dessen Reichert-Meißl'sche Zahl nur eine Einheit tiefer liegt als die der genannten Butterfettmischung. Wird nun die Reichert-Meißl'sche Zahl noch kleiner als ungefähr 3, dann kann auch die Bestimmung des in solchen Fällen unter Umständen allein noch entscheidenden Molekulargewichtes der Reichert-Meißl'schen Säuren meist nicht mehr ausgeführt werden, wenn man hierzu nicht die Destillate mehrerer Bestimmungen benutzt.

Sobald irgendwelche Schwierigkeiten eintreten, sodaß man bezüglich der Beurteilung Zweifel hegen kann, ist die Anwendung des Anreicherungsverfahrens angezeigt.

Vorschläge, das relativ leicht alkohollösliche Cocosfett aus seinen Mischungen mittels Alkohols in mehr oder weniger reiner Form zu gewinnen, sind schon in den Lehrbüchern von Benedikt-Ulzer und Lewkowitsch gemacht worden; bestimmte Arbeitsweisen geben aber diese Werke nicht an. Auch in Nahrungsmittelchemikerkreisen hat man über die Ausführung solcher Arbeiten nur wenig veröffentlicht, obwohl vereinzelten Chemikern bereits der Nachweis von Cocosfett durch Herauslösen mittels Alkohols gelungen war, und die günstigen Ergebnisse doch dazu hätten anregen müssen, die Sache weiter zu verfolgen.

So veröffentlichte Mecke[1]) seinerzeit die Analyse eines Schweinefettes, das in bezug auf die Refraktion und Jodzahl normal war, trotzdem aber Cocosfett enthielt; aufgefallen war damals die weiche Konsistenz des Fettes. Durch Ausschütteln des Fettes mittels Alkohols wurde aus ihm ein Extraktionsfett mit folgenden Analysenergebnissen gewonnen:

	Verseifungszahl	Refraktion (Schweinefettskala)	Jodzahl
Ursprüngliches Fett	—	—2,6	54,6
Alkoholauszug desselben	235,0	—6,7	39,5

Mecke hielt durch diesen Befund die Anwesenheit von Cocosfett für erwiesen. Die Art der Ausschüttelung und die Gewichtsmengen und Volumenverhältnisse von Fett und Alkohol sind nicht mitveröffentlicht.

Später befaßte sich F. Morrschöck[2]) mit derselben Frage und veröffentlichte einige Analysen von reinen Schweinefetten und zwei solche von 5 bezw. 10 % Cocosfett enthaltenden Schweinefetten; die Untersuchungen beschränkten sich auf die Feststellung von Refraktion, Jodzahl und Verseifungszahl. Diese Werte wurden sowohl bei den Fetten als solchen, als auch bei den Alkoholauszugsfetten, sowie bei den Rückstandsfetten ermittelt. Bei reinen Schweinefetten steigen die Refraktometerzahlen (bezogen auf 40°) und die Jodzahlen des Alkoholfettes[3]), während die Verseifungszahlen fallen. Umgekehrt verhalten sich die entsprechenden Zahlen von cocosfetthaltigen Mischungen: Die Refraktometerzahlen und die Jodzahlen werden kleiner, während die Verseifungszahlen steigen. Leider enthält die Arbeit keine Angaben von Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen.

Nachdem die Befunde beider Autoren darauf hindeuten, daß man aus cocosfetthaltigen Mischungen durch entsprechende Alkoholbehandlung Alkoholfette gewinnen kann, die erheblich reicher an Cocosfett sind als das Ausgangsfett, lag

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 8.
[2]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 586.
[3]) Der Kürze wegen so bezeichnet; gemeint ist hier und später stets das Fett, welches im Alkohol gelöst war.

es nahe, dieses Anreicherungsverfahren für unsere analytischen Arbeiten nutzbar zu machen.

Ich habe versucht, die Gewichts- und Volumenverhältnisse von Fett und Alkohol so zu wählen, daß der Grad der Anreicherung des Cocosfettes ein möglichst hoher wird, und daß die Menge des Alkoholfettes groß genug ist, um die Ermittelung aller auch sonst üblichen analytischen Zahlen, besonders auch der Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahl, zu ermöglichen. Hierbei hat sich folgende Vorschrift nach beiden Richtungen hin vorzüglich bewährt:

„150 g des zu untersuchenden Fettes werden mit 1100 ccm 95 %-igem Alkohol nach Zugabe von etwas Bimsstein in einem 2 Liter fassenden Kolben eine Stunde lang im Wasserbad unter Rückfluß gekocht, worauf etwa verflüchtigter Alkohol wieder zugefügt wird; während dieser Zeit wird der Kolbeninhalt einige Male durch kräftiges Umschwenken durchmischt. Man läßt den Kolben etwa 4—5 Stunden — am besten über Nacht — bei 12—14° stehen, filtriert den Alkoholauszug und destilliert den Alkohol ab. Den öligen Rückstand bringt man in ein kleines Porzellanschälchen und erhitzt im Wasserbade solange, bis das Fett wasser- und alkoholfrei geworden ist; meist ist das nach einer Stunde der Fall. Das vom Alkoholauszug getrennte Rückstandsfett wird geschmolzen und ein kleiner Teil desselben (etwa 20 g) in einer Porzellanschale ebenso wasser- und alkoholfrei gemacht, wie das Alkoholfett."

Die Menge des aus einem Liter Filtrat erhaltenen, bezw. für dieses Volumen berechneten Alkoholfettes, beträgt bei Schweine- und Rindsfetten, sowie bei Margarinen 6—9 g. Anwesenheit von Cocosfett oder Butterfett vermehrt selbstredend die Menge des Alkoholfettes, sodaß es häufig möglich ist, bereits aus der Menge des für 1000 ccm Filtrat berechneten Gewichtes des Alkoholfettes auf einen Zusatz von Butter- bezw. Cocosfett zu schließen.

Das Anreicherungsverfahren wurde bei einer Reihe von reinen Rinds- und Schweinefetten, auch bei Margarine, ausgeführt. Die hierbei gewonnenen analytischen Zahlen wurden als Grundlage für die Beurteilung von verfälschten bezw. gemischten Fetten benutzt. Damit soll jedoch nicht behauptet werden, daß die einzelnen analytischen Werte nicht vielleicht größeren Schwankungen unterworfen sind, als hier festgestellt werden konnte; hierüber haben die künftigen Erfahrungen zu entscheiden.

Nach allem, was die hier anzuführenden Analysen reiner Grundkörper ergeben haben, dürften sich die Alkoholfette in ihrer Zusammensetzung von denen cocosfetthaltiger Mischungen mit selbst geringem Cocosfettgehalt genügend scharf unterscheiden.

In den folgenden Tabellen sind nun die Ergebnisse des Anreicherungsverfahrens bei reinen und gemischten Speisefetten zusammengestellt. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Zusammensetzung: a) des ursprünglichen Fettes (Ausgangsfettes), b) des Alkoholfettes, c) des Rückstandfettes; herangezogen sind nicht nur die wichtigsten Analysenwerte der einzelnen Fette selbst, sondern auch diejenigen der einzelnen Fettsäuregruppen. Es wird dadurch das analytische Material nicht nur ein möglichst vollständiges, sondern wir werden auch durch solche eingehenden Analysen, wie die Tabellen zeigen werden, in die Lage versetzt, genau zu erkennen, welche Lösungsvorgänge bei den Anreicherungen stattfinden. Die Kenntnis dieser Vorgänge wird nötig, wenn die analytischen Zahlen von Mischungen mit geringen Cocosfettgehalten richtig gedeutet werden sollen.

A. Anreicherungsversuche mit unvermischten Fetten.

1. Reine Schweinefette.

Tabelle XIV.

1. Amerikanisches Schweinefett.

Bezeichnung der Fette	Refraktometerzahlen bei 40°	Refraktometerzahlen Schweinefett-Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-sche Zahl	Jodzahl	Nichtflüchtige Fettsäuren: Refraktometerzahl bei 40°	Nichtflüchtige Fettsäuren: Verseifungszahl	Nichtflüchtige Fettsäuren: Jodzahl	Menge des Alkoholfettes, bezogen auf 1 Liter Filtrat
I. Ausgangsfett	50,1	—0,4	194,9	0,33	0,55	62,5	36,7	204,4	64,2	—
II. Alkoholfett	52,7	+2,2	190,5	0,66	0,55[1])	68,0	40,6	200,1	73,4	9,1 g
III. Rückstandsfett	50,6	—0,1	196,0	0,44	0,50	60,4	37,0	205,0	62,0	—
2. Deutsches Schweinefett.										
I. Ausgangsfett	47,7	—3,0	193,8	0,55	0,50	49,0	34,5	202,3	50,9	—
II. Alkoholfett	49,2	—1,5	189,9	0,88	0,70[1])	63,9	38,0	200,4	66,1	6,9 g
III. Rückstandsfett	47,8	—2,9	196,0	0,65	0,55	47,8	34,0	203,8	49,4	—
3. Deutsches Schweinefett.										
I. Ausgangsfett	48,4	—2,3	195,7	0,44	0,60	53,2	34,1	204,3	53,9	—
II. Alkoholfett	51,4	+0,7	191,5	0,88	0,75[1])	66,1	38,9	200,6	67,2	6,4 g
III. Rückstandsfett	48,3	—2,4	196,1	0,55	0,55	51,7	33,7	203,9	52,2	—

Diese Tabelle lehrt folgendes:

a) Die Refraktometerzahlen des Ausgangsfettes sind annähernd dieselben wie die des Rückstandsfettes; das Alkoholfett zeigt eine erheblich höhere Refraktometerzahl als die beiden ersteren Fette.

b) Die Jodzahlen von Ausgangsfett und Rückstandsfett sind ähnliche; die der Alkoholfette liegen erheblich höher.

c) Die Reichert-Meißl'schen Zahlen der Alkoholfette sind durchschnittlich höher als die der Ausgangsfette und der Rückstandsfette.

d) Die Polenske'schen Zahlen von Ausgangsfett und Rückstandsfett zeigen die Werte 0,5—0,6; die der Alkoholfette sind etwas höher und liegen zwischen 0,55 und 0,75.

c) Die Verseifungszahlen der Alkoholfette sind erheblich kleiner, die der Rückstandsfette meist etwas höher als die der Ausgangsfette selbst.

f) Dieselben Beziehungen bestehen zwischen den einzelnen Zahlen der nichtflüchtigen Fettsäuren. Die Verseifungs- und Jodzahlen sind, entsprechend den theoretischen Forderungen, höher wie bei den zugehörigen Fetten. Die Refraktometerzahlen liegen um 12—14 Einheiten tiefer als diejenigen der entsprechenden Ausgangsfette. Die hohe Jodzahl und Refraktion der Alkoholfette, bezw. deren Fettsäuren, weisen darauf hin, daß das Alkoholfett reichlichere Mengen von Olein enthält wie das ursprüngliche Fett. Die relativ geringe Erhöhung der Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen liefern den Beweis dafür, daß Schweinefette nur sehr geringe Mengen wirklich leicht flüchtiger Fettsäuren enthalten, daß deshalb die schon früher[2]) vertretene An-

[1]) Die Säuren sind fest.

[2]) Vergl. S. 155.

sicht über die Bedeutung der Polenske'schen Zahl von Schweinefetten wohl die richtige ist.

Auffallend niedrig sind nun die Verseifungszahlen der Alkoholfette, bezw. die ihrer nichtflüchtigen Fettsäuren; berücksichtigt man, daß der Gehalt an Olein im Alkoholfett größer ist als der des reinen Schweinefettes, daß ferner die Verseifungszahl des Oleins nur 190 beträgt, so könnte man leicht der Ansicht werden, daß das Fallen der Verseifungszahl hauptsächlich durch die Anreicherung von Olein zustande käme; es läßt sich aber durch eine einfache Rechnung feststellen, daß der höhere Oleingehalt des Alkoholfettes nur zum kleinsten Teil die Erniedrigung seiner Verseifungszahl verursacht.

Nimmt man an, daß die Jodzahl 62,5 des Schweinefettes (No. 1 der Tabelle XIV) hauptsächlich durch den Ölsäuregehalt verursacht wird — annähernd ist das auch der Fall, — dann läßt sich leicht der Oleingehalt berechnen, da reines Olein die Jodzahl 85,9 besitzt. Bezeichnet man den Oleingehalt mit x, den der übrigen Fettsäureester, die ja die Jodzahl Null besitzen, mit y, dann folgt, daß $x \times 0 + y \times 85,9 = 100 \times 62,5$ sein muß. Für y berechnet sich daraus der Wert 72,8; die übrigen Glycerinester machen somit 27,2% aus. Berechnet man in derselben Weise den Oleingehalt des Alkoholfettes, so findet man 79,2% Olein, für den übrigen Fettrest also 20,8%. Das Alkoholfett enthält daher 6,4% Olein mehr als das Ausgangsmaterial. Denkt man sich das letztere mit 6,4% Olein versetzt, dann müßte dieser Zusatz die Verseifungszahl von rund 195 auf 190,5 herabdrücken, wenn ein vermehrter Oleingehalt allein die Ursache des Sinkens der Verseifungszahl des Alkoholfettes wäre. Nach folgender Rechnung kann aber ein um 6,4% größerer Oleingehalt diese Wirkung nicht ausüben; ist die Verseifungszahl des Oleins 190, die des Schweinefettes rund 195, dann berechnet sich die Verseifungszahl einer 6,4%-igen Oleinmischung mit letzterem wie folgt: $6,4 \times 190 + 93,6 \times 195 = 100 \times x$. Hieraus berechnet sich x zu 194,68, ist also nur wenig kleiner als 195, und nähert sich dem Wert 190,5 nur unbedeutend. Es muß daher das Sinken der Verseifungszahl in der Hauptsache auf etwas anderes zurückzuführen sein. Nach meinen Beobachtungen werden die unverseifbaren Stoffe (Cholesterin) der Fette in dem Alkoholauszug stark angereichert und bewirken dadurch, daß ihre Verseifungszahl Null ist, ein Sinken der Verseifungszahl des Alkoholfettes. Es sei hier daran erinnert, daß Forster und Riechelmann[1]) seinerzeit vorgeschlagen haben, durch Auskochen der Fette mit Alkohol eine Anreicherung des Phytosterins bezw. Cholesterins zu bewirken und das erst so erhaltene Alkoholfett zum Bömer'schen Verfahren zu benutzen.

Nach der Natur der Fette und des Lösungsmittels wird daher das Alkoholfett folgende Stoffe enthalten:

a) Ester wirklich leichtflüchtiger Fettsäuren (bei Schweinefetten nur geringe Mengen),
b) unverseifbare Körper (Rohcholesterin),
c) Olein (Ursache der öligen Beschaffenheit des Fettes),
d) freie Fettsäuren.

Das analytische Bild der Rückstandsfette ergänzt das des Ausgangs- und Alkoholfettes. Da durch die Alkoholbehandlung diejenigen Stoffe, welche die Verseifungszahl eines Fettes herabdrücken, zum großen Teil entfernt sind, so steigt die Verseifungszahl des Rückstandsfettes gegenüber der des Ausgangsfettes. Da die Alkoholbehandlung ein ölsäurereicheres Fett entfernt, ist die Jodzahl des Rückstandsfettes kleiner als die des ursprünglichen Fettes. Die Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen, sowie die Refraktometerzahlen sind ähnlich denen des letzteren Fettes.

---

[1]) „Vereinbarungen", Heft I, S. 91.

Die eben angeführten Bestandteile des Alkoholfettes sind erfahrungsgemäß in mehr oder weniger verschiedener Menge in allen Speisefetten enthalten. Es werden daher diejenigen der letzteren, welche, ähnlich dem Schweinefett, keinen erheblichen Gehalt an Glycerinestern leicht flüchtiger Fettsäuren aufweisen, auch bei dem Anreicherungsverfahren ähnlich zusammengesetzte Alkoholfette liefern müssen, wie die Schweinefette. Die Beziehungen zwischen Ausgangsfett, Alkohol- und Rückstandsfett werden natürlich dieselben bleiben; da jedoch die Mengen an unverseifbaren Körpern bei den verschiedenen Speisefetten nicht gleich sind, wird die Verseifungszahl der Alkoholfette bald nur wenig, bald erheblich tiefer liegen als die des ursprünglichen Fettes.

2. Reine Rindsfette und Margarine.

Tabelle XV.

Bezeichnung der Fette	Refraktometerzahlen bei 40°	Refraktometerzahlen Butterfett-Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl	Jodzahl	Nichtflüchtige Fettsäuren: Refraktometerzahl bei 40°	Nichtflüchtige Fettsäuren: Verseifungszahl	Nichtflüchtige Fettsäuren: Jodzahl	Menge des Alkoholfettes, bezogen auf 1 Liter Filtrat
1. Rindstalg.										
I. Ausgangsfett	46,3	+2,1	199,6	0,80	0,55	42,9	32,6	207,2	45,9	—
II. Alkoholfett	47,2	+3,0	196,0	0,88	0,70[1]	54,0	36,7	203,7	55,9	6,8 g
III. Rückstandsfett	46,4	+2,2	200,5	0,61	0,60	42,1	32,0	207,8	43,9	—
2. Rindstalg.										
I. Ausgangsfett	46,2	+2,0	199,1	0,61	0,60	37,5	32,9	206,8	38,3	—
II. Alkoholfett	50,2	+6,0	193,9	0,94	0,80[1]	55,5	38,1	203,0	57,5	5,0 g[2]
III. Rückstandsfett	46,0	+1,8	200,5	0,55	0,55	36,2	32,4	207,9	37,4	—
3. Oleomargarin.										
I. Ausgangsfett	47,4	+3,2	199,4	0,66	0,55	46,3	33,2	208,3	48,1	—
II. Alkoholfett	49,7	+5,5	198,2	2,00	0,75[1]	51,8	38,5	205,9	55,1	6,6 g
III. Rückstandsfett	47,5	+3,3	200,0	0,55	0,60	46,3	33,1	207,6	47,9	—
4. Oleomargarin.										
I. Ausgangsfett	47,45	+3,25	199,4	0,80	0,50	48,8	—	—	—	—
II. Alkoholfett	48,6	+4,40	193,6	1,30	0,75[1]	54,4	—	—	—	6,4 g
III. Rückstandsfett	47,3	+3,10	199,8	0,70	0,55	48,5	—	—	—	—
5. Margarine (frei von Butter- und Cocosfett).										
I. Ausgangsfett	49,2	+ 5,0	199,8	0,80	0,55	50,4	36,0	208,3	51,8	—
II. Alkoholfett	56,2	+12,0	198,1	1,50	0,70[1]	62,4	41,9	207,2	63,7	8,35 g
III. Rückstandsfett	48,4	+ 4,2	201,6	0,60	0,50	49,2	34,5	208,9	50,6	—

Wie man dieser Tabelle entnehmen kann, sind die Beziehungen zwischen den jeweils in Betracht kommenden drei Fettarten ähnliche, wie bei den Schweinefetten. Weichere, oleinreichere Fette, wie z. B. die freies Öl enthaltenden Margarinen, liefern pro Liter Filtrat mehr Alkoholfett, als die festen Fette wie Rindstalg; sie verhalten sich in dieser Hinsicht ähnlich wie die amerikanischen Schweinefette (vergl. Tab. XIV).

[1]) Die Säuren sind fest.

[2]) Bei 8° stehen gelassen.

Die Reichert-Meißl'sche Zahl der Alkoholfette ist, wie aus der Analyse des Oleomargarins No. 3 der Tab. XV hervorgeht, größeren Schwankungen unterworfen. In diesem besonderen Fall schließt aber die kleine Reichert-Meißl'sche Zahl des ursprünglichen Fettes die Möglichkeit der Anwesenheit von Butterfett vollständig aus.

Hier, wie auch bei den Alkoholfetten der Schweinefette beachte man die Höhe der Polenske'schen Zahlen und die stets feste Beschaffenheit der flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren. Die Polenske'schen Zahlen der Alkoholfette liegen in keinem der angeführten Fälle mehr als 0,3 Einheiten höher, als diejenigen der ursprünglichen Fette.

Die Höhe der Polenske'schen Zahlen und die Beschaffenheit der Polenske'schen Säuren — beobachtet während der Destillation — bilden die Ausgangspunkte für die Beurteilung von Alkoholfetten.

B. Anreicherungsversuche mit Mischungen verschiedener Fette.

1. Mischungen von Rindsfett, Schweinefett und butterfettfreier Margarine mit Cocosfett.

Tabelle XVI.

1. Amerikanisches Schweinefett mit 1% Cocosfett.

Bezeichnung des Fettes	Refraktometerzahl		Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Molekulargewicht der Reichert-Meißl-schen Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	Jodzahl	Nichtflüchtige Fettsäuren			Gewicht des Alkoholfettes, bezogen auf 1 Liter Filtrat	Grad der Anreicherung
	bei 40°	Schweinefett-Skala									Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl		
I. Ausgangsfett	49,8	−0,9	195,4	0,55	—	0,60	—	0,55	—	62,0	36,4	204,4	62,9	—	—
II. Alkoholfett	51,0	+0,3	194,3	2,50	136,1	1,25 [1])	—	0,85	—	64,4	39,7	203,3	66,5	12 g	10-fach
III. Rückstandsfett	49,8	−0,9	196,0	0,55	—	0,55	—	0,50	—	60,4	36,1	204,9	62,7	—	—
2. Rindstalg mit 1% Cocosfett.		Butterfett-Skala													
I. Ausgangsfett	45,9	+1,7	199,4	1,00	—	0,55	—	—	—	36,3	—	—	—	—	—
II. Alkoholfett	47,3	+3,1	199,4	2,86	134,0	1,40 [1])	216,2	0,95	—	47,7	—	—	—	6,1 g	10–12-fach
3. Margarine mit 2% Cocosfett.															
I. Ausgangsfett	47,3	+3,7	201,0	1,30	—	0,65	—	—	—	49,5	33,1	210,5	51,2	—	—
II. Alkoholfett	50,0	+5,8	207,5	3,95	—	1,75 [1])	212,0	—	—	54,1	36,4	214,9	55,9	9,8 g	7–8-fach
III. Rückstandsfett	48,2	+4,0	201,7	0,93	—	0,55	—	—	—	48,4	33,2	207,9	49,1	—	—
4. Amerikanisches Schweinefett mit 3% Cocosfett.		Schweinefett-Skala													
I. Ausgangsfett	49,6	−1,1	196,0	1,00	—	0,70	—	—	—	61,1	35,3	203,8	62,1	—	—
II. Alkoholfett	49,3	−1,4	205,5	4,13	139,2	2,35 [1])	—	—	—	60,5	37,0	211,1	64,1	9 g	7-fach
III. Rückstandsfett	50,0	−0,7	197,7	0,90	—	0,75	—	—	—	59,9	36,6	205,9	61,3	—	—

[1]) Die Fettsäuren waren bei dem Alkoholfette von No. 1 fast flüssig, bei No. 2 trübe flüssig, bei allen übrigen Mischungen flüssig.

5. Deutsches Schweinefett mit 4% Cocosfett.

Bezeichnung des Fettes	Refraktometerzahl bei 40°	Refraktometerzahl Schweinefett-Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Molekulargewicht der Reichert-Meißl-schen Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	Jodzahl	Nichtflüchtige Fettsäuren: Refraktometerzahl bei 40°	Nichtflüchtige Fettsäuren: Verseifungszahl	Nichtflüchtige Fettsäuren: Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes, bezogen auf 1 Liter Filtrat	Grad der Anreicherung
I. Ausgangsfett	48,9	−1,8	202,7	1,50	—	0,80	—	—	—	47,1	34,9	210,8	48,6	—	—
II. Alkoholfett	49,1	−1,6	216,2	5,70	136,7	3,50[1]	194,2	1,70	208,3	45,7	36,2	222,5	49,6	9,9 g	7-fach
III. Rückstandsfett	49,0	−1,7	201,6	1,10	—	0,70	—	—	—	46,3	34,2	209,5	49,5	—	—

6. Deutsches Schweinefett mit 4% Cocosfett.

Bezeichnung des Fettes	bei 40°	Schweinefett-Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Mol.-Gew. d. R.-M.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes	Grad der Anreicherung
I. Ausgangsfett	49,1	−1,6	201,1	1,80	—	0,85	—	0,65	—	61,7	—	—	—	—	—
II. Alkoholfett	48,7	−1,8	210,0	5,56	132,0	3,25[1]	191,0	1,55	—	55,3	—	—	—	9,1 g	6,5 bis 7-fach

7. Amerikanisches Schweinefett mit 5% Cocosfett.

Bezeichnung des Fettes	bei 40°	Schweinefett-Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Mol.-Gew. d. R.-M.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes	Grad der Anreicherung
I. Ausgangsfett	49,2	−1,5	198,8	1,35	—	0,90	—	—	—	60,0	35,0	206,7	62,0	—	—
II. Alkoholfett	49,0	−1,7	210,6	5,60	142,0	3,95[1]	190,0	—	—	52,7	36,1	216,4	58,3	9,1 g	6,5-fach
III. Rückstandsfett	50,0	−0,7	197,1	1,00	—	0,75	—	—	—	58,8	—	—	—	—	—

8. Oleomargarin mit 6% Cocosfett.

Bezeichnung des Fettes	bei 40°	Butterfett-Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Mol.-Gew. d. R.-M.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes	Grad der Anreicherung
I. Ausgangsfett	45,3	+1,1	202,2	2,05	—	0,80	—	0,60	—	35,3	—	—	—	—	—
II. Alkoholfett	42,8	−1,4	219,6	7,15	139,7	5,50[1]	183,0	2,40	—	36,0	—	—	—	9,3 g	7-fach
III. Rückstandsfett	45,7	+1,5	199,6	1,40	—	0,70	—	0,60	—	35,6	—	—	—	—	—

9. Rindsfett mit 7% Cocosfett.

Bezeichnung des Fettes	bei 40°	Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Mol.-Gew. d. R.-M.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes	Grad der Anreicherung
I. Ausgangsfett	46,0	+1,8	203,5	2,30	—	0,95	—	0,75	—	39,2	—	—	—	—	—
II. Alkoholfett	45,4	+1,2	223,4	6,80	136,1	5,90[1]	177,1	2,60	207,7	36,9	—	—	—	9,5 g	6,5-fach
III. Rückstandsfett	46,6	+2,4	201,6	1,70	—	0,85	—	0,65	—	38,6	—	—	—	—	—

10. Oleomargarin mit 8% Cocosfett.

Bezeichnung des Fettes	bei 40°	Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Mol.-Gew. d. R.-M.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes	Grad der Anreicherung
I. Ausgangsfett	45,2	+1,0	203,4	2,30	140,0	1,15	—	0,70	—	35,2	—	—	—	—	—
II. Alkoholfett	42,7	−1,5	226,8	7,48	135,7	6,35[1]	180,0	2,45	201,5	32,2	—	—	—	10,4 g	6-fach
III. Rückstandsfett	45,7	+1,5	202,1	1,80	—	0,90	—	0,65	—	34,9	—	—	—	—	—

11. Rindstalg mit 9% Cocosfett.

Bezeichnung des Fettes	bei 40°	Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Mol.-Gew. d. R.-M.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes	Grad der Anreicherung
I. Ausgangsfett	45,1	+0,9	204,4	2,48	144,0	1,35	216,4	0,75	—	34,2	—	—	—	—	—
II. Alkoholfett	42,0	−2,2	228,5	7,65	140,0	7,45[1]	175,9	2,65	202,6	31,1	—	—	—	9,0 g	6-fach
III. Rückstandsfett	45,65	+1,45	202,1	1,70	—	0,90	—	0,65	—	34,3	—	—	—	—	—

12. Amerikanisches Schweinefett mit 10% Cocosfett.

Bezeichnung des Fettes	bei 40°	Schweinefett-Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Mol.-Gew. d. R.-M.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Mol.-Gew. d. P.-Säuren	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes	Grad der Anreicherung
I. Ausgangsfett	48,3	−2,4	202,2	2,37	—	1,30	—	—	—	55,4	33,8	209,2	56,2	—	—
II. Alkoholfett	46,9	−3,8	229,0	8,00	135,3	7,85[1]	178,0	—	—	39,7	32,0	231,9	42,8	10,2 g	6-fach
III. Rückstandsfett	49,2	−1,5	200,0	1,90	—	1,10	—	—	—	55,5	34,0	207,5	56,9	—	—

[1]) Die Fettsäuren waren flüssig.

a) Ausgangsfette.

Die zwischen den einzelnen analytischen Werten von cocosfetthaltigen Mischungen dieser Art bestehenden Verhältnisse ergeben sich im allgemeinen aus den Analysenbildern der Tabellen XII und XIII. Wenn es bei höherem Cocosfettgehalt ganz ausgeschlossen erscheint, daß in bezug auf die Deutung der analytischen Zahlen Zweifel entstehen, wird bei kleineren Cocosfettgehalten, die z. B. unter 10 % liegen, eine richtige Auslegung der einzelnen Zahlen um so schwieriger, je kleiner der Cocosfettzusatz ist. In solchen Fällen entscheidet das Anreicherungsverfahren in zuverlässigster Weise, und es werden einem genau arbeitenden Analytiker selbst kleine Cocosfettmengen von 1—2 % nicht entgehen; es sind das Zusätze, die durch die gewöhnlichen Analysenzahlen kaum angedeutet, geschweige denn angezeigt werden[1]).

b) Alkoholfette.

Bei der Besprechung der Alkoholfette der reinen Grundkörper ist festgestellt worden, daß im Gegensatz zu den Ausgangsfetten die Refraktometerzahlen und Jodzahlen höhere, die Verseifungszahlen niedrigere sind. Die Reichert-Meißl'schen Zahlen dieser Alkoholfette schwanken zwischen 0,6 und 2, während die Polenske'schen Zahlen nicht mehr als 0,3 Einheiten über denen der ursprünglichen Fette liegen.

Enthält ein Schweinefett Cocosfett, so wird dieses infolge seiner relativ großen Löslichkeit in Alkohol auch noch Bestandteil des Alkoholfettes. Da 95 %-iger Alkohol aus reinen Schweinefetten nur verhältnismäßig wenig Fett herauszulösen vermag — etwa 6—9 g pro Liter — so ist es klar, daß das Cocosfett im Alkoholfett in erheblich höherem Prozentsatz enthalten ist, als in der ursprünglichen Mischung.

Der Cocosfettgehalt des Alkoholfettes muß die einzelnen analytischen Daten des letzteren nun wie folgt beeinflussen:

1. Die niedrige Refraktometerzahl des Cocosfettes wird je nach seiner Menge bewirken, daß die Refraktion des Alkoholfettes, welche bei reinem Schweinefett bekanntlich steigt, entweder nur wenig steigt, oder gleich bleibt, oder aber bei größerem Cocosfettgehalt entsprechend stark sinkt. Da, wie aus den Tabellen XIV und XV entnommen werden kann, die Refraktionsunterschiede zwischen Ausgangsfett und Alkoholfett bei reinen Fetten von der Art des Schweinefettes verschieden große sind, ist man nicht in der Lage, aus der Refraktion des Alkoholfettes cocosfetthaltiger Mischungen einen sicheren Schluß über die zugesetzte Cocosfettmenge zu ziehen, besonders dann nicht, wenn letztere nur wenige Prozente beträgt. (Vergl. Tab. XVI. No. 1, 2, 3, 5.)

2. Die niedrige Jodzahl der Cocosfette muß bei den Alkoholfetten cocosfetthaltiger Mischungen bewirken, daß deren Jodzahl nicht die Höhe erreicht, die sonst bei Alkoholfetten von reinem Schweine- oder Rindsfett beobachtet wird. Je nach der Beschaffenheit des als Grundlage dienenden Fettes und dem Zusatz von Cocosfett werden die Jodzahlen der Alkoholfette nur wenig oder gar nicht steigen, oder sie werden kleiner sein als die des Ausgangsfettes. Im allgemeinen sind die Änderungen der Jodzahlen nicht regelmäßiger als die der Refraktometerzahlen, sodaß der Beurteilungswert von Refraktometerzahlen und Jodzahlen ziemlich derselbe ist. Aus

---

[1]) In der Praxis wird es sich um den Nachweis solcher kleinen Mengen natürlich selten handeln; hier kommt es auch nur darauf an zu zeigen, was das Verfahren leistet.

praktischen Gründen wird man sich daher mit der Refraktometerzahl begnügen und die Jodzahl nur ausnahmsweise zur Bestätigung heranziehen.

3. Die Verseifungszahl der Alkoholfette muß bei Gegenwart von Cocosfett erhöht werden; nur bei sehr kleinen Zusätzen wird sie noch niedriger, gleich oder nur wenig höher sein können als die Verseifungszahl der Ausgangsfette (vergl. Tab. XVI. No. 1 und 2). Es bewirkt indessen bereits ein Zusatz von 2% Cocosfett eine erhebliche Erhöhung der Verseifungszahl des Alkoholfettes über jene des Ausgangsfettes (vergl. Tab. XVI, No. 3), sodaß die Verseifungszahl eines der besten Erkennungszeichen für die Anwesenheit von Cocosfett wird.

4. Die Reichert-Meißl'sche Zahl der Alkoholfette steigt mit dem Cocosfettgehalt und somit auch mit der Verseifungszahl; das Molekulargewicht der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren liegt zwischen 132 und 142, meist in der Nähe von 138. Die Feststellung dieses Molekulargewichtes ist ein wichtiges Erkennungsmittel zum Nachweis des Cocosfettes, weil damit die Gegenwart der für Cocosfette so charakteristischen Capryl- bezw. Capronsäure einwandfrei bewiesen wird und andererseits die Abwesenheit von Butterfett festgestellt werden kann.

5. Die Polenske'sche Zahl und die flüssige Beschaffenheit der flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren der Alkoholfette sind die besten Kennzeichen für die Gegenwart von Cocosfett. Der flüssige Zustand dieser Säuren bestätigt mit dem Molekulargewicht der Reichert-Meißl'schen Säuren die Gegenwart erheblicher Mengen von Caprylsäure. Die Höhe des Molekulargewichtes der Polenske'schen Säuren ist, wie bereits früher erwähnt wurde, stets abhängig von der Höhe der Polenske'schen Zahl. Wenn man letztere kennt, wird man aus der Tabelle X das ungefähr zugehörige Molekulargewicht entnehmen und mit dem gefundenen vergleichen können. (Vergl. die entsprechenden Molekulargewichte der Tabellen X und XVI.) Die Bestimmung dieser Zahl wird zwar eine Bestätigung für die Gegenwart von Cocosfett liefern können, sie kann aber in den meisten Fällen unterbleiben, da die Anwesenheit von Cocosfett durch die Höhe der Polenske'schen Zahl und den Aggregatzustand der flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren genügend bewiesen wird. Die Molekulargewichte der Polenske'schen Säuren von Butterfetten liegen im allgemeinen zwar 10—20 Einheiten tiefer (vergl. Tab. VII), als diejenigen von Cocosfettmischungen mit gleichen Polenske'schen Zahlen, schwanken aber unter sich so sehr, so daß man nach meinen bisherigen Befunden aus dem Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren bei Butterfetten weder den Gehalt an Cocosfett, noch umgekehrt bei cocosfetthaltigen Mischungen einen solchen von Butterfett erkennen kann. Schließlich sei daran erinnert, daß die Bestimmung dieser Molekulargewichte bei kleinen Polenske'schen Zahlen sehr genau ausgeführt werden muß, wenn nicht erhebliche Unterschiede zwischen Doppelbestimmungen entstehen sollen.

6. Die Bedeutung der analytischen Werte der nichtflüchtigen Fettsäuren.

a. Die Refraktometerzahl der nichtflüchtigen Fettsäuren cocosfetthaltiger Alkoholfette ist von einer Reihe von Umständen abhängig, die sich in ihrem Einfluß auf die Refraktion teilweise aufheben, sodaß letztere als wenig charakteristisch wegbleiben kann. Die Zunahme des Oleingehaltes, und das mit größerem Cocosfettgehalt eintretende Sinken der Hehner'schen Zahlen begünstigen eine Erhöhung

der Refraktion. Der mit steigendem Cocosfettgehalt größer werdende Laurinsäuregehalt wirkt einer Erhöhung der Refraktion entgegen; schließlich dürften auch die angereicherten Cholesterin- und Phytosterinmengen nicht ohne Einfluß auf die Refraktometerzahl bleiben.

b. Die Jodzahlen der Fettsäuren von Alkoholfetten sind bei kleineren Cocosfettzusätzen größer als die entsprechenden der Fettsäuren der ursprünglichen Fette, bei größerem Gehalt entsprechend kleiner; neue Anhaltspunkte für die Beurteilung können auch sie nicht liefern.

c. Die Verseifungszahl, bezw. das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren. Der hohe Gehalt der Cocosfette an Laurinsäure hat zur Folge, daß durch einen Zusatz dieser Fette zu Schweine- oder Rindsfetten, bezw. Margarinen, auch die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren der Alkoholfette steigt, bezw. deren Molekulargewicht fällt. Nicht mehr zu beobachten ist diese Tatsache, wenn das Ausgangsmaterial nur wenig, z. B. 1% Cocosfett enthält. Der erhöhte Laurinsäuregehalt der nichtflüchtigen Fettsäuren wird in seiner Wirkung auf die Verseifungszahl durch das angereicherte Cholesterin und Phytosterin mehr oder weniger ausgeglichen, so daß durch die Höhe der Verseifungszahl dieser Fettsäuren ein erhöhter Laurinsäuregehalt gegenüber den entsprechenden Säuren des Ausgangsfettes nicht erkennbar ist. In solchen Fällen kann man sich auf folgende Art helfen: Man schüttelt die Seifenlösung der nichtflüchtigen Fettsäuren vom Ausgangs- und Alkoholfett wiederholt mit Äther aus und entfernt so Cholesterin und Phytosterin. Man zerlegt darauf die Seifenlösung wieder mit Säure und scheidet die gereinigten Fettsäuren ab. Von letzteren bestimmt man die Jod- und Verseifungszahl.

Die Jodzahlen der in dieser Weise gereinigten Fettsäuren von Ausgangsfett und Alkoholfett sind verschieden hoch, da letzteres oleinreicher ist; man rechnet deshalb die Verseifungszahl der ölsäurefreien Fettsäuren aus, was auf Grund der ermittelten Jodzahlen leicht möglich ist. Man hat dann alle Einflüsse, die auf die richtige Beurteilung der Verseifungszahlen von Fettsäuren sonst störend einwirken, beseitigt, und beobachtet bei cocosfetthaltigen Mischungen, daß die Verseifungszahlen der ölsäurefreien Fettsäuren aus Alkoholfetten erheblich höhere sind, als die entsprechenden aus den ursprünglichen Fetten.

Es seien diese Verhältnisse an einem praktischen Beispiel erläutert:

Bei einem mit 1% Cocosfett versetzten amerikanischen Schweinefett [1]) wurden gefunden:

a) Bei dem urspünglichen Fett:

Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren 204,4
„ „ „ cholesterin- und phytosterinfreien Fettsäuren . . . 205,1
Jodzahl „ „ „ „ „ „ . . . 64,1

b) Bei dem Alkoholfett:

Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren 203,3
„ „ „ cholesterin- und phytosterinfreien Fettsäuren . . . 208,0
Jodzahl „ „ „ „ „ „ . . . 69,7

Es beträgt daher der Gehalt der cholesterin- und phytosterinfreien Fettsäuren des ursprünglichen Fettes an Ölsäure:

$$x \times 0 + y \times 90^{2)} = 100 \times 64{,}1$$

$$y = 71{,}2\,\% \qquad (I)$$

[1]) Vergl. Tabelle XVI, Analyse No. 1.

[2]) Jodzahl der Ölsäure

Die Verseifungszahl der nichtflüchtigen ölsäurefreien Fettsäuren beträgt also:

$$71{,}2 \times 198{,}9\,^{1)} + 28{,}8 \times x = 100 \times 205{,}1$$
$$x = 220{,}4 \qquad \text{(II)}$$

In gleicher Weise berechnen sich die entsprechenden Zahlen für die Fettsäuren der Alkoholfette:

$$x \times 0 + y \times 90\,^{2)} = 100 \times 69{,}7$$
$$y = 77{,}44\,\%\ \text{Ölsäure} \qquad \text{(III)}$$

und:

$$77{,}44 \times 198{,}9\,^{1)} + 22{,}56 \times x = 100 \times 208{,}0$$
$$x = 239{,}2 \qquad \text{(IV)}$$

Das der Mischung zugrunde liegende Schweinefett lieferte folgende analytischen Werte:

a) Ausgangsfett:

Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren 204,4
" " " cholesterinfreien Fettsäuren 205,4
Jodzahl " " " " 65,2

Der Ölsäuregehalt der cholesterinfreien Fettsäuren beträgt somit:

$$x \times 0 + y \times 90 = 100 \times 65{,}2$$
$$y = 72{,}44\,\%\ \text{Ölsäure,} \qquad \text{(V)}$$

folglich die Verseifungszahl der nichtflüchtigen ölsäurefreien Fettsäuren:

$$72{,}44 \times 198{,}9 + 27{,}56 \times x = 100 \times 205{,}4$$
$$x = 222{,}08 \qquad \text{(VI)}$$

b) Alkoholfett:

Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren 200,1
" " " cholesterinfreien Fettsäuren 204,5
Jodzahl " " " " 67,95

Der Ölsäuregehalt der cholesterinfreien Fettsäuren beträgt somit:

$$x \times 0 + y \times 90 = 100 \times 67{,}95$$
$$y = 75{,}5\ \text{Ölsäure} \qquad \text{(VII)}$$

folglich die Verseifungszahl der ölsäure- und cholesterinfreien Fettsäuren:

$$75{,}5 \times 198{,}9 + 24{,}5 \times x = 100 \times 204{,}5$$
$$x = 221{,}70 \qquad \text{(VIII)}$$

Wie aus den Ergebnissen der Gleichungen II, VI, VIII hervorgeht, liegen die Verseifungszahlen der nichtflüchtigen, von Cholesterin und Phytosterin befreiten, ölsäurefreien Fettsäuren, sowohl bei dem ursprünglichen Schweinefett und dessen Alkoholfett, als auch bei dem Ausgangsfett der 1%-igen Cocosfettmischung ungefähr bei 220, entsprechend dem Molekulargewicht $\frac{56100}{221} = 253{,}8$. Dagegen beträgt dieselbe Verseifungszahl bei den Fettsäuren des Alkoholfettes der 1%igen Cocosfettmischung rund 239, und somit das zugehörige Molekulargewicht $\frac{56100}{239} = 234{,}7$.

In der Differenz dieser Verseifungszahlen bezw. Molekulargewichte kommt der erhöhte Laurin- und Myristinsäuregehalt der Fettsäuren aus dem Alkoholfett der 1%-igen Cocosfettmischung zum Ausdruck. Der Cocosfettgehalt des Alkoholfettes der 1%-igen Mischung beträgt rund 10%; von diesen sind auf Grund der Jodzahl und Hehner'schen Zahl des Cocosfettes rund 7,4 Teile nichtflüchtige ölsäurefreie Fettsäuren, während ungefähr 2,6 Teile auf Ölsäure, flüchtige Fettsäuren und Glycerinrest entfallen.

---

[1]) Verseifungszahl der Ölsäure.

[2]) Jodzahl der Ölsäure.

Nach der Gleichung III enthalten aber die cholesterin- und phytosterinfreien Fettsäuren des Alkoholfettes der 1%-igen Cocosfettmischung rund 22,6% Fettsäuren von der Jodzahl Null. Von diesen werden nach dem eben Gesagten ungefähr 7,4 Teile aus dem Cocosfett entstammen; es setzen sich daher die 22,6% Fettsäuren zusammen aus:

a) 7,4 Teile von der Verseifungszahl . . . . 274 [1])
b) 15,2 „ „ „ „ 221

Es berechnet sich hiernach die Verseifungszahl der nichtflüchtigen ölsäure-, cholesterin- und phytosterinfreien Fettsäuren des Alkoholfettes der 1%-igen Cocosfettmischung wie folgt:

$$\begin{array}{rl} 7{,}4 \times 274 &= 2027{,}6 \\ 15{,}2 \times 221 &= 3359{,}2 \\ \hline 22{,}6 \times \quad x &= 5386{,}8 \\ x &= \ \ 238{,}3 \end{array}$$

Dieser Wert 238,3 stimmt mit dem aus der Analyse berechneten der Gleichung IV sehr gut überein.

Der soeben beschriebene Weg des Nachweises des Einflusses der Laurinsäure auf die Beschaffenheit der nichtflüchtigen Fettsäuren ist wohl wissenschaftlich ziemlich einwandfrei, praktisch aber mit ziemlich viel Arbeit verknüpft; solcher Methoden bedient man sich nur ungern.

Da das Verfahren nun lediglich bezweckt, nachzuweisen, daß der Laurin- und Myristinsäuregehalt der Alkoholfette erheblich größer ist, als in den ursprünglichen Fetten, wird man es praktischerweise durch die Bestimmung der „Laurinsäure-Myristinsäurezahl" ersetzen können, indem man einfach mit 0,5 g Fett die zu vergleichenden Polenske'schen Zahlen ermittelt; die des Alkoholfettes muß die höhere sein. Da sich ein Cocosfettgehalt von 1% durch das Anreicherungsverfahren auf 10—12% erhöht, enthält das Alkoholfett schon so erheblich größere Laurin- und Myristinsäuremengen, daß man Ausgangs- und Alkoholfette schon deutlich durch die verschiedenen Laurinsäure-Myristinsäurezahlen unterscheiden kann. (Vgl. Tab. X und XVI). Es wird daher die Bestimmung des Molekulargewichtes der cholesterin-, phytosterin- und ölsäurefreien nichtflüchtigen Fettsäuren überflüssig.

c) Rückstandsfette.

Das Rückstandsfett unterscheidet sich vom Ausgangsmaterial dadurch, daß ihm Cholesterin, Phytosterin und Cocosfett größtenteils, dagegen Olein in kleinerer Menge entzogen ist; diese Tatsache findet in den analytischen Zahlen des Fettes und seiner nichtflüchtigen Fettsäuren entsprechenden Ausdruck.

1. Fett.

a. Refraktometerzahlen: Im allgemeinen ist die Refraktion der Rückstandsfette größer als die der ursprünglichen Mischung, da der größte Teil des Cocosfettes, das in dieser die Refraktion herabgedrückt hatte, entfernt worden ist. Da bei der Alkoholbehandlung gleichzeitig Olein entzogen wird, dessen Entfernung jedoch in bezug auf die Refraktion dem Cocosfettentzug entgegenwirkt, sind die Refraktometerzahlen der Rückstandsfette nur wenig höher, als die der Ausgangsfette.

b. Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahlen. Sie sind stets größer als die entsprechenden Werte von reinen Schweine- oder Rindsfetten, bezw.

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 228.

von Margarinen, da das Cocosfett zwar größtenteils, aber nicht vollständig in das Alkoholfett übergeht.

c. Die Jodzahlen sind ähnliche wie die der Ausgangsfette, da Cocosfett- und Oleinentzug sich in ihrer Wirkung auf die Jodzahl ziemlich ausgleichen.

d. Verseifungszahlen. Alkohol entzieht unverseifbare Bestandteile, Olein und Cocosfett; bei kleinen Cocosfettzusätzen steigen die Verseifungszahlen des Rückstandsfettes durch den relativ größeren Entzug der beiden ersteren Bestandteile gegenüber dem des Cocosfettes ein wenig über die des Ausgangsfettes. Bei größerem Cocosfettgehalt ist der Einfluß des Cocosfettentzuges der größere, sodaß die Verseifungszahlen der Rückstandsfette die kleineren sind.

2. Nichtflüchtige Fettsäuren:

Die einzelnen analytischen Zahlen der nichtflüchtigen Fettsäuren, die aus Fetten mit geringem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren stammen, sind in so bestimmter Weise von den Analysenwerten der zugehörigen Fette abhängig, daß die Bestimmung der ersteren vollständig zwecklos erscheint. Dies gilt besonders auch bezüglich der Refraktionen, deren Höhe notwendigerweise mit derjenigen der Fette in einem ganz bestimmten Verhältnis stehen muß, wie dies auch aus den logischen Ausführungen von R. K. Dons [1]) hervorgeht.

d) Grad der Anreicherung des Cocosfettes in den Alkoholfetten.

Wie aus der Tabelle XVI ersichtlich ist, wird das Cocosfett in den Alkoholfetten in 6—10-mal größerer Menge gefunden, als es in den Ausgangsfetten enthalten war; die Anreicherung ist um so größer, je kleiner der Cocosfettgehalt der Mischung war. Da die Polenske'schen Zahlen der Alkoholfette auch kleine Unterschiede im Gehalt an Cocosfett in den ursprünglichen Fetten, sehr deutlich zum Ausdruck bringen, ist man in der Lage, aus der Höhe der Polenske'schen Zahlen der Alkoholfette mit ziemlich großer Genauigkeit den Cocosfettgehalt der ursprünglichen Mischung feststellen zu können.

Nach den bisherigen Beobachtungen liefert das neue Verfahren folgende Anreicherungsverhältnisse. Es reichern sich an:

1 % Cocosfett auf 10—12 %		6 % Cocosfett auf etwa 40 %
2 „ „ auf etwa 15 „		7 „ „ „ „ 45 „
3 „ „ „ „ 20 „		8 „ „ „ „ 48 „
4 „ „ „ „ 28 „		9 „ „ „ „ 54 „
5 „ „ „ „ 32 „		10 „ „ „ „ 60 „

Wie man sieht, sind die Anreicherungen so erheblich, daß man mittels dieses Verfahrens noch so kleine Cocosfettmengen nachweisen kann, wie sie in der Praxis nur selten angetroffen werden dürften.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 257.

2. Mischungen von Rindsfetten bezw. Margarine mit Butterfett.

Tabelle XVII.

Bezeichnung des Fettes	Refraktometerzahl bei 40°	Refraktometerzahl Butter-Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Molekulargewicht der Reichert-Meißl-schen Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	Jodzahl	Nichtflüchtige Fettsäuren: Refraktometerzahl bei 40°	Nichtflüchtige Fettsäuren: Verseifungszahl	Nichtflüchtige Fettsäuren: Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes, bezogen auf 1 Liter Filtrat	Grad der Anreicherung
1. Margarine mit 4% Butterfett.															
I. Ausgangsfett	48,7	+4,5	197,1	1,95	—	0,55 [1])	—	0,45	—	55,3	—	—	—	—	—
II. Alkoholfett	51,5	+7,3	200,05	6,80	102,3	0,90 [1])	—	0,65	—	71,8	—	—	—	8,2 g	etwa 6-fach
2. Margarine mit 5% Butterfett.															
I. Ausgangsfett	48,2	+4,0	201,0	2,10	104,5	0,55 [1])	—	0,45	—	49,3	33,9	209,5	50,7	—	—
II. Alkoholfett	52,9	+8,7	207,0	6,60	102,4	0,90 [1])	—	0,60	—	56,6	38,0	211,1	57,9	9,7 g	7-fach
III. Rückstandsfett	48,2	+4,0	200,5	1,60	—	0,55 [1])	—	0,50	—	47,5	33,2	207,6	49,3	—	—
3. Rindsfett mit 5% Butterfett.															
I. Ausgangsfett	46,5	+2,3	201,3	2,26	104,1	0,70 [1])	—	0,55	—	39,0	—	—	—	—	—
II. Alkoholfett	46,9	+2,7	205,6	9,10	105,5	0,95 [1])	—	0,70	—	50,3	—	—	—	7,4 g	6-fach

Ähnlich dem Cocosfett wird auch das Butterfett aus Mischungen, z. B. Margarine, durch geeignete Alkoholbehandlung größtenteils entzogen.

Zwischen den Ausgangs-, Alkohol- und Rückstandsfetten bestehen, wie aus Tabelle XVII entnommen werden kann, ähnliche Beziehungen, wie sie bei den entsprechenden Fetten der Cocosfettmischungen angetroffen wurden.

a) Ausgangsfette:

Über die Erkennung von Butterfettmischungen mit kleineren Reichert-Meißl-schen Zahlen ist bereits berichtet worden; es sei hier auf die Ausführungen S. 169 und die Tabelle XI verwiesen.

b) Alkoholfette.

Die Alkoholfette zeigen im Gegensatz zum Ausgangsfett folgendes Verhalten: Es steigen alle analytischen Werte, auch die Polenske'sche Zahl; diese erreicht jedoch keine erheblich höheren Werte, als die Polenske'sche Zahlen von Alkoholfetten reiner Schweine- oder Rinderfette, so daß eine Verwechslung mit cocosfetthaltigen Mischungen ausgeschlossen erscheint. Für die Beurteilung bleibt auch hier die Tatsache zu erwähnen, daß die Zunahme der Polenske'schen Zahl gegenüber der Reichert-Meißl'schen unbedeutend ist.

---

[1]) Die Säuren sind fest.

Ein Hauptkennzeichen für die Anwesenheit von Butterfett liefert auch hier das Molekulargewicht der Reichert-Meißl'schen Fettsäuren, das bekanntlich zwischen 100 und 106 liegt. Die Alkoholfette enthalten 6—7-mal soviel Butterfett als die Ausgangsfette.

c) Rückstandsfette.

Sie bieten wie bei den cocosfetthaltigen Mischungen lediglich theoretisches Interesse und können deshalb von der Analyse ausgeschlossen werden. Bemerkt sei hier lediglich, daß Alhohol nicht alles Butterfett herauszulösen vermag, sodaß die Rückstandsfette noch verhältnismäßig hohe Reichert-Meißl'sche Zahlen aufweisen.

3. Mischungen von Margarine mit Butterfett und Cocosfett.

Tabelle XVIII.

1. Margarine mit 2% Cocosfett und 5% Butterfett.

Bezeichnung des Fettes	Refraktometerzahl bei 40°	Refraktometerzahl Butter-Skala	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Molekulargewicht der Reichert-Meißl-schen Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren	Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes, bezogen auf 1 Liter Filtrat	Grad der Anreicherung
I. Ausgangsfett	47,5	+3,3	201,2	2,04	—	0,70[1]	—	0,55	—	45,9	—	—
II. Alkoholfett	51,4	+7,2	210,0	9,13	111,6	2,35[2]	205	1,30	—	53,6	8,5 g	Cocosfett 8-fach, Butterfett 5-fach
III. Rückstandsfett	47,4	+3,2	199,4	1,35	—	0,65[1]	—	0,50	—	44,6	—	—
2. Margarine mit 5% Cocosfett und 5% Butterfett.												
I. Ausgangsfett	47,1	+2,9	201,6	2,92	118,0	0,85[1]	—	0,70	—	44,9	—	—
II. Alkoholfett	46,3	+2,1	220,7	11,61	117,6	4,25[2]	186	2,10	209	49,0	9,9 g	Cocosfett 6,5-fach, Butterfett 5-fach
III. Rückstandsfett	47,2	+3,0	200,5	2,20	122,0	0,65[1]	—	0,65	—	44,7	—	—
3. Margarine mit 6% Cocosfett und 4% Butterfett.												
I. Ausgangsfett	46,9	+2,7	202,2	2,81	126,8	0,90[1]	—	0,75	—	44,7	—	—
II. Alkoholfett	45,4	+1,2	221,8	10,67	123,7	5,15[2]	182	2,35	207	46,6	10,5 g	Cocosfett 6,5-fach, Butterfett 5-fach
III. Rückstandsfett	46,9	+2,7	201,6	2,15	128,0	0,80[1]	—	0,60	—	44,3	—	—

Der analytische Wert des Alkoholanreicherungsverfahrens wird bei der Untersuchung solcher Mischungen besonders gut erkannt, namentlich, wenn die zugesetzten Cocos- und Butterfettmengen keine erheblichen sind. Das gleichzeitige Vorhandensein von beiden Fetten nebeneinander erschwert die Analyse nicht; die richtige Deutung der analytischen Daten wird ohne Schwierigkeiten die Gegenwart beider Fette erkennen lassen.

---

[1]) Die Säuren sind fest.

[2]) Die Säuren sind flüssig.

a) Ausgangsfette.

Je nach der Menge des zugesetzten Cocos- bezw. Butterfettes wird schon die Analyse des ursprünglichen Fettes mit mehr oder weniger Sicherheit die Zusammensetzung der Mischung erkennen lassen; man vergleiche das S. 175 Gesagte. Sobald jedoch irgendwelche Zweifel bestehen, zumal wenn die Reichert-Meißl'sche Zahl bei Margarine über 2 liegt, sodaß ein zu hoher Butterfettgehalt angenommen werden könnte, wird das Anreicherungsverfahren anzuwenden sein.

b) Alkoholfette.

Die analytischen Ergebnisse bei den Alkoholfetten werden sich weder mit den Werten reiner Cocosfettmischungen, noch mit denen von Butterfettmischungen decken können und dadurch auffallen müssen.

Im allgemeinen wird der Vergleich mit der entsprechenden Zahl des Ausgangsmaterials folgendes ergeben:

1. Die Refraktometerzahl ist bei vorwiegendem Cocosfettgehalt kleiner als die des Ausgangsmaterials.

2. Die Verseifungszahlen sind höher als die der ursprünglichen Fette, weil sowohl angereichertes Butterfett als auch Cocosfett sie erhöhen.

3. Die Reichert-Meißl'schen Zahlen der Alkoholfette sind erheblich höher; an ihrer Höhe wird vor allem der Butterfettgehalt erkannt.

4. Das Molekulargewicht der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren liegt zwischen 106 und 130; herrscht in der Mischung Butterfett vor, so liegt das Molekulargewicht näher bei 106, bei vorherrschendem Cocosfettgehalt näher bei 130.

5. Die Polenske'schen Zahlen zeigen durch ihren erheblich höheren Wert und die Polenske'schen Säuren durch ihre flüssige Beschaffenheit die Anwesenheit von Cocosfett an. Aus der Höhe der Polenske'schen Zahl wird der Cocosfettgehalt berechnet. Die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl läßt beim Vergleich mit der Polenske'schen den Butterfettgehalt erkennen.

6. Die Laurinsäure-Myristinsäurezahl zeigt den gegenüber dem Ausgangsmaterial vermehrten Gehalt an Laurin- und Myristinsäure an.

7. Die Anreicherungsverhältnisse sind ähnlich wie bei Mischungen, die nur eines der beiden Fette enthalten, doch scheint Butterfett etwas weniger stark, etwa nur auf den 5-fachen Gehalt, angereichert zu werden.

Die übrigen analytischen Zahlen bieten nichts besonders Charakteristisches.

c) Rückstandsfette.

Ihre analytischen Werte besitzen wenig praktisches Interesse; sie weisen noch erhebliche Reichert-Meißl'schen Zahlen auf, da sie noch Butter- und Cocosfett enthalten.

4. Praktische Anwendungen des Alkoholanreicherungsverfahrens.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse des Alkoholanreicherungsverfahrens bei einigen Fällen der Praxis wiedergegeben:

Tabelle XIX.

1. Rindsfett mit gegen 1 % Cocosfett, mit Azofarbstoff leicht gefärbt.

Bezeichnung des Fettes	Refraktometerzahl		Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Molekulargewicht der Reichert-Meißl-schen Säuren	Polenske'sche Zahl für 5 g	Polenske'sche Zahl für 0,5 g	Jodzahl	Gewicht des Alkoholfettes, bezogen auf 1 Liter Filtrat	Grad der Anreicherung	Bemerkungen
	bei 40°	Butter-Skala									
I. Ausgangsfett	47,55	+3,35	196,7	1,00	—	0,6	0,50	45,9	—	—	—
II. Alkoholfett	47,85	+3,65	198,2	2,25	134,2	1,2[1]	0,85	50,9	7,8 g	etwa 10-fach	—
III. Rückstandsfett	47,30	+3,10	197,1	0,77	—	0,6	0,50	44,5	—	—	—
2. Rindsfett, verfälscht mit etwa 7 % Cocosfett.											
I. Ausgangsfett	46,10	+1,9	200,6	1,35	—	1,05	0,65	38,7	—	—	Schmelzpunkt des Phytosterinacetats der V. Krystallisation: 114,3° (korrig.)
II. Alkoholfett	44,80	+0,6	215,6	7,10	136,2	6,1[1]	2,70	39,0	9,1 g	etwa 6,5-fach	
III. Rückstandsfett	46,80	+2,6	200,6	0,80	—	0,85	0,60	39,4	—	—	
3. Margarine, nach Aufschrift unter Zusatz von Milch und Sahne hergestellt.											
I. Ausgangsfett	52,80	+ 8,6	194,3	1,27	—	0,55	0,45	79,9	—	—	—
II. Alkoholfett	57,30	+13,1	190,1	2,70	103,5	0,70[1]	0,50	89,5	8,6 g	—	Die qualitativen Buttersäurereaktionen traten stark ein.

Fett No. 1 entstammte einer Speisefettfabrik, die bisher viel gelbgefärbtes Cocosfett in den Handel brachte; das Fett enthielt Azofarbstoff und es erschien sehr wahrscheinlich, daß der Fabrikant die gleichmäßig schwache Färbung seines Rindsfettes durch Zusatz von gelbgefärbtem Cocosfett bewirkte. Die Polenske'sche Zahl des Alkoholfettes betrug 1,2, die Fettsäuren waren fast flüssig, das Molekulargewicht der wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren war 134,2 kurz, alles Werte, die auf die Anwesenheit von Cocosfett schließen liessen. Bis jetzt fand ich für Polenske'sche Zahlen von Alkoholfetten reiner Rindsfette höchstens den Wert 0,8. Hierüber dürften die Nachprüfungen an nachweislich reinen Rindsfetten im Laufe der Zeit die Entscheidung bringen.

Fett No. 2 fiel durch seine verhältnismäßig geringe Härte und niedere Refraktometeranzeige auf; nach letzterer zu schließen, hätte das Produkt eine erheblich härtere Beschaffenheit haben müssen. Die Phytosterinacetatprobe hat bei dem geringen Cocosfettgehalt begreiflicherweise versagt.

In dem Fett No. 3 (Margarine) war der Butterfettgehalt nachzuweisen; es gelang dies durch die Feststellung des Molekulargewichts der Reichert-Meißl'schen Fettsäuren und durch die bereits früher erwähnten qualitativen Buttersäurereaktionen (Geruch der freien Fettsäuren der Reichert-Meißl'schen Seifen nach Buttersäure, Bildung des Buttersäureäthylesters, Geruch nach Rum).

[1] Die Fettsäuren waren bei No. 1 fast flüssig, bei No. 2 flüssig, bei No. 3 fest.

C. Anreicherungsversuche mit reinem und cocosfetthaltigem Butterfett.

Die günstigen Erfolge, die mit dem Anreicherungsverfahren bei der Untersuchung der cocosfetthaltigen Rinds- und Schweinefette erzielt wurden, ließen es als naheliegend erscheinen, zu versuchen, auf ähnliche Weise den Nachweis von Cocosfett in Butterfetten zu führen. Mit der Lösung dieser Aufgabe beschäftigte ich mich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Sendtner schon vor 4 Jahren, ohne aber damals zu befriedigenden Ergebnissen gekommen zu sein.

Mit Rücksicht darauf, daß wir im Laufe der Zeit über bessere analytische Hilfsmittel, insbesondere über die Polenske'sche Zahl verfügten, wurden die damals abgebrochenen Versuche wieder aufgenommen; leider führten sie auch diesmal nicht zum Ziel, offenbar weil eben Cocosfett und Butterfett in ähnlichem Verhältnis alkohollöslich sind, so daß in einem Alkoholfett keines der beiden Fette in erheblicher Menge vorherrscht. Von den diesbezüglichen Versuchen seien hier nur zwei zur Kenntnis gebracht:

Tabelle XX.

Bezeichnung des Fettes	Refraktometerzahl		Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Molekulargewicht der Reichert-Meißl-schen Säuren	Polenske'sche Zahl	Jodzahl	Nichtflüchtige Fettsäuren			Gewicht des Alkoholfettes, bezogen auf 1 Liter Filtrat
	bei 40°	Butter-Skala						Refraktion bei 40°	Verseifungszahl	Jodzahl	
1. Reines Butterfett.											
I. Ausgangsfett	43,7	−0,5	223,5	25,0	101,4	2,1 (soll sein 1,8)	42,6	32,4	214,5	45,7	—
II. Alkoholfett	40,1	−4,1	229,9	36,1	100,1	2,70	45,0	34,0	214,0	50,2	36,0 g
III. Rückstandsfett	44,3	+0,1	220,1	21,2	103,1	1,75	41,2	32,0	214,0	43,0	—
2. Butterfett mit 6% Cocosfett.											
I. Ausgangsfett	43,1	−1,1	226,2	23,4	103,0	2,65 (soll sein 1,7)	40,0	31,3	219,8	43,6	—
II. Alkoholfett	40,6	−3,6	235,2	34,6	102,5	3,8	41,2	32,6	219,0	46,0	35,5 g
III. Rückstandsfett	44,05	−0,15	221,8	20,3	107,0	2,2	39,5	31,3	218,2	40,4	—

Nach diesen Befunden scheint allerdings das Cocosfett etwas stärker angereichert zu werden als das Butterfett, es geschieht aber nicht in dem Maße, daß man auf diese Zunahme ein bestimmtes analytisches Verfahren gründen könnte; zu ähnlichen Ergebnissen führten auch die übrigen Anreicherungsversuche.

Wenn auch diese Versuche noch nicht das gewünschte Ergebnis geliefert haben, so werden vielleicht doch ähnliche mit anderen Lösungsmitteln gelegentlich zum Ziel führen. Nur solche Methoden, die gestatten, das Cocosfett als solches in mehr oder weniger reiner Form zu gewinnen, können nach unseren heutigen Kenntnissen geeignet sein, die schwierige Frage des Nachweises von Cocosfett in Butterfett zu lösen.

Die Zusammensetzung von Butterfetten ist erfahrungsgemäß eine so schwankende, daß bis jetzt alle Versuche, die Menge oder das Molekulargewicht bestimmter Fettsäuregruppen durch sogenannte „Grenzzahlen“ festzulegen, nicht den gewünschten

Erfolg hatten. Von diesem Schicksal ist auch die Polenske'sche Zahl nicht verschont geblieben, und es muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, ob etwa eine in irgend einer Form zu schaffende „Caprylsäurezahl“ eine abnorm große Polenske'sche Zahl in dem Sinn zu deuten vermag, daß die Erhöhung in der Hauptsache auf einen abnormen Gehalt an Laurin- und Myristinsäure zurückzuführen ist, so daß der Caprylsäuregehalt trotz der abnorm hohen Polenske'schen Zahl normalen Verhältnissen entspricht.

Analysengang für die Untersuchung von Speisefetten.

Für die Untersuchung und Beurteilung von Speisefetten läßt sich mit Vorteil der nachfolgende Analysengang benutzen; in ihm sind nur die hauptsächlichsten Analysenzahlen in ihrer Bedeutung erläutert.

Bei der Ausführung und Beurteilung von Analysen dieser Art ist es angezeigt, je nach der Sachlage auch die in diesem Untersuchungsgang nicht näher erwähnten oder erläuterten analytischen Zahlen, wie Jodzahl u. s. w. gebührend zu berücksichtigen.

A. Analyse des Ausgangsfettes.

Man bestimmt folgende Werte:

a) Refraktometerzahl,
b) Verseifungszahl,
c) Reichert-Meißl'sche Zahl,
d) Polenske'sche Zahl,
e) den Aggregatzustand der Polenske'schen Fettsäuren,
f) das Molekulargewicht der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren;
g) man führt mit den trockenen Seifen von der Bestimmung f qualitative Fettsäurereaktionen aus. (Hierbei wird auch ein etwaiger Zusatz von Benzoësäure gefunden werden.)

Man vergleicht die gefundenen analytischen Werte mit denen der Tabellen XI und XII bezw. XIII. Man geht hierbei von der Höhe der Polenske'schen Zahl aus und vergegenwärtigt sich, daß diese bei reinen Rindsfetten u. s. w. 0,5—0,6 beträgt. Man bestimmt das zwischen Polenske'scher und Reichert-Meißl'scher Zahl bestehende Verhältnis. Hierbei können folgende Fälle eintreten:

Es stimmt das Analysenbild auf:

1. Cocosfettmischung (vergl. Tab. XII und XIII), wenn das Molekulargewicht der Reichert-Meißl'schen Säuren 132—145 beträgt;

oder auf:

2. Butterfettmischung (vergl. Tab. XI), wenn das Molekulargewicht der Reichert-Meißl'schen Säuren 100—106 beträgt;

oder auf keine von beiden; dann liegen vor:

3. Mischungen, die Cocosfett und Butterfett gleichzeitig enthalten.
   α) Die Polenske'sche Zahl ist kleiner als sie nach der Reichert-Meißl'schen Zahl beim Vergleich mit der Cocosfett-Tabelle XII bezw. XIII sein dürfte. (Beweis des Vorhandenseins von Butterfett.)

β) Die Polenske'sche Zahl ist größer als sie nach der Reichert-Meißl'schen Zahl beim Vergleich mit der Butterfett-Tabelle XI sein dürfte. (Beweis des Vorhandenseins von Cocosfett.)

γ) Das Molekulargewicht der Reichert-Meißl'schen Säuren liegt zwischen 106—130: Beweis des gleichzeitigen Vorhandenseins von Cocosfett und Butterfett.

Ist die Reichert-Meißl'sche Zahl größer als 2, und ist es möglich, unter Zugrundelegung der Polenske'schen Zahl nach der Cocosfett-Tabelle XII den Cocosfettgehalt annähernd genau zu berechnen, dann muß man bei der Beurteilung von Margarinen die für den berechneten Cocosfettgehalt nach der Cocosfett-Tabelle XII zugehörige Reichert-Meißl'sche Zahl von der bei der Analyse gefundenen abziehen, sodaß dann annähernd diejenige Reichert-Meißl'sche Zahl übrig bleibt, welche allein durch den Butterfettgehalt bedingt ist. Diese Zahl soll nicht über 2,5 liegen.

Beispiel:

Es wurde bei der Analyse einer Margarine gefunden:

Polenske'sche Zahl	1,35
Reichert-Meißl'sche Zahl	4,10
Molekulargewicht der Reichert-Meißl'schen Säuren . .	126,5

Der Polenske'schen Zahl 1,35 entspricht nach der Cocosfett-Tabelle XII eine Reichert-Meißl'sche Zahl von ungefähr 2,4; es beträgt daher die durch den Butterfettgehalt allein bedingte Reichert-Meißl'sche Zahl 4,1 — 2,4 = 1,7, sodaß der Butterfettgehalt innerhalb der gesetzlichen Grenzen liegt.

Ist aus irgend welchen Gründen eine bestimmte Auffassung über die Zusammensetzung einer Mischung nicht zu erhalten gewesen, dann wird es nötig, eine Anreicherung durch Alkohol auszuführen.

B. Analyse des Alkoholfettes.

Man bestimmt folgende Werte:

a) Refraktometerzahl,
b) Verseifungszahl,
c) Reichert-Meißl'sche Zahl[1]),
d) Polenske'sche Zahl,
e) Laurin-Myristinsäurezahl,
f) Laurin-Myristinsäurezahl des ursprünglichen Fettes,
g) Aggregatzustand der Polenske'schen Säuren,
h) Molekulargewicht der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren,
i) je nach der Sachlage Ausführung qualitativer Reaktionen mit den trockenen Seifen der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren.

Man vergleicht das gefundene Analysenbild mit denen der Tabellen XVI, XVII und XVIII, event. XIV und XV. Der Ausgangspunkt für die Beurteilung ist die Höhe der Polenske'schen Zahl und die Beschaffenheit der Polenske'schen Säuren.

Man bestimmt das zwischen Reichert-Meißl'scher und Polenske'scher Zahl bestehende Verhältnis. Alsdann können folgende Fälle eintreten:

Es stimmt das Analysenbild auf:

1. Cocosfettmischung. Cocosfett gilt als nachgewiesen, wenn:

[1]) Hierbei ist stets angenommen, daß die Reichert-Meißl'sche Zahl nicht größer als 12 ist.

α) die Polenske'sche Zahl mindestens 1,2 beträgt. (Beweis des Vorhandenseins von mindestens 10 % Cocosfett, entsprechend 1 % im Ausgangsfett.)
β) die Polenske'schen Säuren flüssig sind, (Beweis des Vorhandenseins von Caprylsäure.)
γ) die Laurin-Myristinsäurezahl größer ist als die des Ausgangsfettes, (Beweis für angereicherte Laurin-Myristinsäure.)
δ) das Molekulargewicht der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren mindestens 130 beträgt,
ε) die trockenen Reichert-Meißl'schen Seifen die qualitativen Caprylsäurereaktionen geben.

2. Butterfettmischung. Butterfett gilt als nachgewiesen, wenn:
α) die Polenske'sche Zahl kleiner ist als 1,2, (Beweis des Nicht-Vorhandenseins von Cocosfett.)
β) die Polenske'schen Säuren nicht flüssig sind, Beweis des Nichtvorhandenseins von Cocosfett.)
γ) die Reichert-Meißl'sche Zahl über 2 liegt, (Beweis des Nichtvorhandenseins von Butterfett.)
δ) das Molekulargewicht der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren 100—106 beträgt. (Beweis des Vorhandenseins von Butterfett, und des Nichtvorhandenseins von Cocosfett.)

3. Mischungen, die Cocosfett und Butterfett enthalten. Beide Fette sind vorhanden, wenn:
α) die Polenske'sche Zahl größer ist als 1,2, (Beweis des Vorhandenseins von Cocosfett.)
β) die Polenske'schen Säuren flüssig sind, (Beweis des Vorhandenseins von Cocosfett.)
γ) die Laurin-Myristinsäurezahl erheblich größer ist als die des Ausgangsfettes, (Beweis für angereicherte Laurin- und Myristinsäure aus Cocosfett.)
δ) die Reichert-Meißl'sche Zahl erheblich größer ist, als sie unter Zugrundelegung der gefundenen Polenske'schen Zahl nach der Cocosfett-Tabelle XVI sein sollte, (Beweis des Vorhandenseins von Butterfett.)
ε) das Molekulargewicht der flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren zwischen 106—130 liegt. (Beweis des Vorhandenseins von Butter- und Cocosfett.)

Für die Untersuchung von Margarine ist folgendes zu beachten:

War die Reichert-Meißl'sche Zahl des Ausgangsfettes größer als 2 und bei der Analyse des Ausgangsfettes der Cocosfettgehalt aus irgendwelchen Gründen nicht genügend genau ermittelbar, dann konnte diejenige Reichert-Meißl'sche Zahl, welche lediglich die Folge des Butterfettgehaltes war, nicht festgestellt werden. Dies ist jedoch durch die Analyse des Alkoholfettes möglich; nach der Höhe der Polenske'schen Zahl des letzteren wird auf Grund der Tabelle XVI der Cocosfettgehalt des Ausgangsfettes berechnet. Man zieht die zu diesem Cocosfettgehalt gehörige Reichert-Meißl'sche Zahl von der gefundenen des Ausgangsfettes ab; der Rest ist die gesuchte Reichert-Meißl'sche Zahl des Butterfettes.

Beispiel. Es habe ergeben die Analyse[1]):

	a) des Ausgangsfettes	b) des Alkoholfettes
Reichert-Meißl'sche Zahl	2,92	11,61
Polenske'sche Zahl	0,85	4,25

Nach Tabelle XVI No. 7 entspricht die Polenske'sche Zahl 4,25 einem Cocosfettgehalt von etwas mehr als 5% im ursprünglichen Fett; nach Tabelle XII gehört zu einem Cocosfettgehalt von 5% die Reichert-Meißl'sche Zahl von rund 1,4. Es beträgt also die Reichert-Meißl'sche Zahl des Ausgangsfettes, die lediglich durch Butterfett bedingt ist, 2,9 — 1,4 = 1,5. Nach Tabelle XI entspricht dieser Zahl 4,25 — 5,15% im Mittel also ungefähr 4,7% Butterfett, ein Wert, der dem tatsächlich vorhandenen von 5% ziemlich nahe kommt.

Genau wird man den Butterfettgehalt überhaupt nicht bestimmen können, da die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahlen bei den einzelnen Butterfettsorten an sich schon ziemlich verschieden ist; eine solche Aufgabe soll hier auch gar nicht gelöst werden. Für die Beurteilung von Margarine kommt lediglich in Betracht, ob der Butterfettgehalt erheblich größer ist, als er bei Benutzung der erlaubten Milch- bezw. Rahmmenge sein darf. Wenn man als höchste Reichert-Meißl'sche Zahl den Wert 2,5 wählt, hat man allen Schwankungen in der Zusammensetzung des Butterfettes Rechnung getragen. Da kleine Cocosfettzusätze zu Margarine mit vorschriftsmäßigem Butterfettgehalt die Reichert-Meißl'sche Zahl der Margarine erheblich, die Polenske'sche unter Umständen kaum merklich beeinflussen, hat man sich bei der Beurteilung von Margarine mit Reichert-Meißl'schen Zahlen über 2,5 von der Abwesenheit von Cocosfett zu überzeugen, bezw. in der oben beschriebenen Weise die Reichert-Meißl'sche Zahl des ermittelten Cocosfettgehaltes in Abzug zu bringen.

Die im Vorstehenden geschilderte Methode des Nachweises kleiner Mengen von Cocos- und Butterfett in Rinds- und Schweinefett sowie in Margarine konnte naturgemäß nur bei einer verhältnismäßig beschränkten Zahl von reinen Fetten und Mischungen in Anwendung kommen; es sollen die Ergebnisse dieser Untersuchungen daher keineswegs als feste Tatsachen hingestellt werden, die nicht bald hier, bald dort auf Grund von Nachprüfungen bestimmte Abänderungen erfahren könnten, sie sollen vielmehr lediglich als Grundlage dienen; in diesem Sinne möchte ich auch den oben vorgeschlagenen Analysengang aufgefaßt wissen. Wie weit die Ergebnisse dieser Arbeit durch die Praxis bestätigt werden, wird natürlich die Zukunft entscheiden; im großen und ganzen werden sie aber wohl den Nachprüfungen standhalten können. Die Tatsache, daß bei dem Anreicherungsverfahren die zu bestimmende Substanz als solche in mehr oder weniger konzentrierter Form zur Untersuchung gelangt, daß man ferner die Zahlenwerte vom Ausgangsmaterial und dem Alkoholfett miteinander vergleichen kann, verleiht dem neuen Verfahren gegenüber den bisherigen, die sich auf dem Prinzip der Grenzwerte bestimmter analytischer Zahlen aufbauten, sicher bestimmte Vorzüge.

Besonders beachtenswert ist die Rolle, die bei den vorstehenden Untersuchungen die Polenske'sche Zahl spielt; sie ist für derartige Untersuchungen das beste analytische Kennzeichen und besitzt deshalb eine solche Bedeutung, daß trotz der Ergebnisse neuerer Arbeiten auf dem Butterfettgebiet, die Existenz dieser Zahl in der Reihe der unentbehrlichen analytischen Hilfsmittel in der Analyse der Speisefette gesichert erscheint.

[1]) Vergl. Tabelle XVIII, Analyse No. 2.

Über Essig und Essigessenz.

Von

Th. W. Fresenius in Wiesbaden.

Auf der vierten Jahresversammlung unserer Vereinigung in Dresden habe ich einige Mitteilungen gemacht über die Beurteilung des Weinessigs und insbesondere über den Wert der Glycerinbestimmung als Maßstab für die Ermittelung des bei der Erzeugung des Essigs verwendeten Weines.

Der Grund zu diesen Ausführungen war, darzulegen, daß unsere Kenntnisse über den Glyceringehalt von Weinessigen nicht genügend seien, um auf Grund derselben weitgehende Schlüsse zu ziehen. Ich zeigte an Hand der Literatur, daß zwar in einer Reihe von Fällen die gefundene Glycerinmenge mit dem Weingehalt im Einklang steht, daß sich aber auch gegenteilige Angaben finden, und wies weiter darauf hin, daß eine erhebliche Wahrscheinlichkeit dafür bestehe, daß bei der Essiggärung ein Teil des Glycerins verschwinde.

Die Berechtigung dieser Vermutung ergibt sich weiter aus den in der Diskussion gemachten Mitteilungen von Möslinger und von Lührig. Letzterer machte insbesondere die Bakterien namhaft, die die Zerstörung des Glycerins bewirken.

Bei dieser Sachlage war ich einigermaßen erstaunt, als ich in dem von Herrn Dr. Jonscher im Jahre 1905 auf der Jahresversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker gehaltenen Vortrage: „Zur Beurteilung von Weinessig und dessen Abkömmlingen“ folgende Stelle las:

„Der Bestandteil nun, der einen Most wirklich als vergoren erweist, der also keinen Zweifel darüber läßt, daß ein Wein vorliegt, ist das Glycerin, welches bei der alkoholischen Gärung jeden Weines in gewissem Verhältnisse auftritt. Der zahlengemäße Gehalt der Weine daran ist ja außerordentlich schwankend, jedoch darf soviel als sicher hingenommen werden, daß es Weine unter 0,30 g Glycerin in 100 ccm nicht gibt, und daß der Durchschnitt hieran mit 0,50 g durchaus richtig bemessen ist.

Wenn hieraus sich nun für einen vollen Weinessig gleichfalls ein durchschnittlicher Glyceringehalt von 0,50 g und ein Mindestglyceringehalt von 0,30 g ableitet, so ist dieses Kriterium für Weinessig sicher nicht schwankender als der Extrakt-, Mineralstoff- und Phosphorsäuregehalt; es bleibt nur unerläßlich, daß förmlich festgestellt sei, daß dieser Glyceringehalt bei der Weinessiggärung nicht verschwindet.

Diese Feststellung ist dann auch einwandfrei erfolgt, wie schon Fresenius auf der 4. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Dresden darlegte; und es ist das Verdienst von Eckenroth, Farnsteiner, Fresenius, Fröhner, König, Silva und Weigmann, hierüber die nötige Klarheit geschaffen zu haben, die dann König weiterhin in seinem trefflichen Werke: „Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel“ damit zum Ausdruck brachte, daß er den Glyceringehalt als kennzeichnend für Weinessig erklärte.

Auch von meiner Seite sind, um dies hier bescheidentlich zu erwähnen, Erfahrungen hierzu im Jahre 1904 gesammelt worden; und da darf ich denn insbesondere der vergleichenden Untersuchungen einer 75%-igen Weinessigmaische mit 0,315 g Glycerin gedenken, welche im fertigen Weinessig zu 0,354 g Glycerin führten.

Nach all dem hat man für einen einfachen Weinessig nunmehr im Durchschnitt

0,10, zum mindesten aber 0,06 g Glycerin zu fordern, für Traubenessig bleiben dann 0,05 g im Durchschnitt und 0,03 g im Mindestmaße zu verlangen.

Da jedoch der Spritessig, der zur Verdünnung dieser zwei Handelsfabrikate herangezogen wird, nach diesseitigen Versuchen selbst einen durchschnittlichen Glycerinwert von 0,01 g zu erkennen gibt, so folgert sich schließlich unter Hinzuziehung einer entsprechenden Glycerinkorrektur von rund 0,005 g für einfachen Weinessig ein Mindestglyceringehalt von 0,065 g, für Traubenessig von 0,035 g.

Demgegenüber hat in allerneuester Zeit Möslinger als einziger ein teilweises Verschwinden des Glycerins während der Weinessiggärung bemerkt und damit zweifellos eine Lage geschaffen, welche vorderhand die volle Ausnutzung der diesseits dargelegten Glycerinunterlagen nur mit gewisser Vorsicht gestattet, die auch so lange beizuhalten sein wird, bis durch Gegenforschungen die oben beregte Sicherheit des Glycerins für die Weinessigbeurteilung wieder als zurückgegeben zu erachten ist."

Diese ganze Darlegung stimmt nicht mit den Tatsachen, denn

1. läßt Jonscher die Angaben von Lührig unberücksichtigt,

2. führt er Eckenroth für seine Ansicht an, während, wie ich in meinem erwähnten Vortrage angegeben habe, dieser Autor sagt: „Selten sind mehr als Spuren Glycerin im Weinessig enthalten",

3. sprechen meine ganzen Ausführungen meiner Ansicht nach das strikte Gegenteil von dem aus, wofür sie Herr Dr. Jonscher erklärt.

Ich möchte jedenfalls, nachdem Herr Dr. Jonscher sie so mißverstanden hat, hier nur betonen, daß ich es nicht für einwandfrei festgestellt halte, daß der Glyceringehalt des Weines bei der Weinessiggärung nicht verschwindet. Ich hätte, wenn ich nicht doch noch etwas zu der Essigfrage zu sagen hätte, die ganze Angelegenheit kaum berührt, weil ein unbefangenes Lesen meiner Ausführungen in Dresden wohl schon meinen Standpunkt genügend klar erkennen lassen dürfte.

Da ich aber nun einmal den Jonscher'schen Vortrag berührt habe, so möchte ich zunächst noch hervorheben, daß die im Anfang desselben stehende Bezugnahme auf die „Vereinbarungen" insofern nicht zutreffend ist, als die von Jonscher angeführte Stelle nicht dem seinerzeit tatsächlich gefaßten Beschluß entspricht und in dem folgenden Hefte der „Vereinbarungen" berichtigt worden ist.

Vor allem aber ist nach meiner Auffassung der ganze Jonscher'sche Vortrag ein typisches Beispiel dafür, wohin es führt, wenn man den Satz: Wo ein Wille ist, da ist auch ein Weg, uneingeschränkt auf das Gebiet der Nahrungsmitteluntersuchung überträgt.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß es wünschenswert wäre, wenn wir den Gehalt eines Weinessigs an Wein aus den analytischen Werten mit Sicherheit entnehmen könnten. Aber dieser Wunsch darf doch die Kritik der uns zu Gebote stehenden Methoden und Erfahrungen nicht in dem Maße beeinflussen, daß wir, weil es wünschenswert ist, daß unsere Methoden uns die nötigen Unterlagen zur Gewinnung eines sicheren Urteils böten, auch glauben, diese Methoden gewährten uns diese Unterlagen wirklich.

Wenn man die Ausführungen tatsächlicher Art des Herrn Dr. Jonscher unbefangen prüft, wird man zu dem Ergebnis kommen, daß man in Sachen des Weingehaltes von Weinessig aus den analytischen Werten bestimmte Schlüsse kaum ziehen kann. Denn Herr Dr. Jonscher stellt als das sicherste Kriterium die Glycerinbestimmung hin und stellt dann den Satz auf, daß ein mit 20 % Wein hergestellter Weinessig nur 0,065 % Glycerin zu enthalten braucht.

Hier aber nähern wir uns doch bereits einer Größenordnung, die der Fehlergrenze der Glycerinbestimmung fast gleichkommt, so daß man eben nach meiner Meinung einfach zu dem Schlusse gelangen muß, daß hier unsere analytischen Methoden versagen.

Eine solche Tatsache ist zwar in jedem Falle bedauerlich; sobald man sich aber dessen bewußt wird, erfordert die Objektivität, daß man dieses Bewußtsein nicht unterdrückt, sondern auch vor der Öffentlichkeit anerkennt.

Ich wende mich zu einem anderen Punkte. In No. 40 des 10. Jahrganges der Zeitschrift: „Die Deutsche Essigindustrie", Wochenschrift für das Gebiet der Alkohol-Essigfabrikation und verwandter Betriebszweige, Eigentum des Verbandes Deutscher Essigfabrikanten, hat der verantwortliche Herausgeber dieses Blattes, Dr. Rothenbach, einen Artikel veröffentlicht unter dem Titel: „Die konservierenden Eigenschaften der Essigessenz. Worauf sind diese teilweise zurückzuführen?"

Der wesentlichste Teil dieses kleinen Artikels lautet:

„Vor einiger Zeit fand der Unterzeichnete, daß Bleipapier von den Dämpfen, die sich bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Schwefelsäure (1 : 5) und verdünnter Essigessenz entwickelten, geschwärzt wurde. Ein Zweifel darüber, ob der entstandene Schwefelwasserstoff aus der Essigessenz herrührte oder einen anderen Ursprung hatte, war ausgeschlossen, da die wiederholte Kontrolle mit Schwefelsäure, Wasser und Zink die Abwesenheit von schwefliger Säure in diesem Material erwies.

Es wurden damals sechs verschiedene Essigsorten vom Unterzeichneten untersucht und in vier von ihnen das Vorhandensein von schwefliger Säure nachgewiesen. Bei späteren Untersuchungen, die vom Verfasser dieser Zeilen mit Essigessenzen anderer Herkunft oder Bezeichnung ausgeführt wurden, konnte indessen mit Hilfe der Wasserstoff- bezw. Schwefelwasserstoff-Bleipapiermethode schweflige Säure nicht ermittelt werden. Vielleicht war hier bei der Versuchsanstellung ein Fehler unterlaufen, denn auch Dr. Hoffmann bekam bei Verwendung essigessenzhaltiger Essige eine Schwärzung von Bleipapier bei der Wasserstoffentwickelung aus Zink und Schwefelsäure.

Um den Nachweis des Vorhandenseins von schwefliger Säure in den zuletzt erwähnten Essigsorten doch zu führen, versetzte der Unterzeichnete dieselben teils verdünnt, teils unverdünnt mit Wasserstoffsuperoxyd und fällte nach 24-stündigem Stehen die Schwefelsäure — es handelte sich um vier Proben — nach Zusatz von Salzsäure in der siedenden Flüssigkeit mit Baryumchlorid. In allen Fällen entstand eine deutliche Trübung, die bei zwei Essigsorten sogar ziemlich stark war. Bei den Kontrollversuchen zur Prüfung der Reagentien blieb die Flüssigkeit in drei Fällen völlig klar.

In welchem Grade nun die schweflige Säure als solche oder bereits in Form von Schwefelsäure in den Essigessenzen vorhanden war, ist bisher nicht festgestellt worden, ebenso auch nicht das Gesamtquantum der ausgefällten Schwefelsäure. Jedenfalls muß in frischer Essigessenz der Schwefel als schweflige Säure vorhanden sein, da nur diese bei der Destilliertemperatur der Essigsäure mit übergeht. Übrigens darf weder schweflige Säure noch Schwefelsäure in einem Genußmittel enthalten sein.

Vergegenwärtigt man sich die Darstellung der Essigessenz, so kann es einem auch nicht merkwürdig sein, daß hierbei, wenn die Temperatur bei der Zersetzung des Acetates zu hoch steigt, schweflige Säure auftritt, die sich naturgemäß in der Kondensationsvorlage, also zusammen mit der Essigessenz, vorfinden muß.

Abgesehen von der schwefligen Säure sind aber voraussichtlich noch andere schädlich wirkende Stoffe in der Essigessenz enthalten; so z. B. Salzsäure, wenn das Acetat, aus dem die Essigessenz hergestellt ist, mit Salzsäure zersetzt wurde.

Viele dieser Verbindungen wirken aber in mehr oder minder starkem Grade als Gifte; es sei nur an die Ameisensäure erinnert. Man darf sich also nicht wundern, wenn verdünnte Essigessenz in einem höheren Grade konservierend wirkt, als Gärungsessig von demselben Säuregehalt.

Dieses ist aber nicht etwa ein Vorzug der Essigessenz, denn wenn Fremdstoffe die antibakterielle Wirkung der verdünnten Essigessenz unterstützen, dann müssen sie in einem solchen Grade in derselben enthalten sein, daß sie auch auf den menschlichen Organismus schädlich wirken. Bekanntlich ist der Zusatz von Konservierungsmitteln zu Nährstoffen aber verboten. Wenn also die konservierende Wirkung der verdünnten Essigessenz nicht allein auf ihren Essigsäuregehalt zurückzuführen ist, so enthält sie derartige Konservierungsmittel und muß demnach auch verboten werden.

Ein etwa vorhandener höherer Konservierungseffekt der verdünnten Essigessenz kann übrigens mit Leichtigkeit durch einen etwas höheren Säuregehalt des Gärungsessigs aufgewogen werden."

Diese ohne Angabe der Mengenverhältnisse gemachten Mitteilungen können bei dem mit den Verhältnissen nicht Vertrauten leicht den Eindruck hervorbringen, als sei das zum Genuß gelangende Verdünnungsprodukt der Essigessenz infolge seines Gehaltes an schwefliger Säure als gesundheitsschädlich zu bezeichnen. Die Vereinigung der Essigessenzfabrikanten wandte sich aus diesem Grunde an mich, und ersuchte mich, die Angaben von Rothenbach nachzuprüfen. Ich bin dementsprechend vorgegangen und habe in folgender Form an die betreffende Vereinigung berichtet:

„Dem von Ihnen ausgesprochenen Wunsche gemäß habe ich Proben von Essigessenz von acht verschiedenen Firmen aus dem freien Verkehr entnommen und dieselben, vergleichend mit einer aus dem Handel entnommenen Probe Gärungsessig, darauf geprüft, ob sie schweflige Säure enthalten.

Ich habe entsprechend dem Verfahren, welches Rothenbach in seiner Publikation[1]) anwandte, zunächst die verschiedenen Essigessenzproben und den Gärungsessig mit Zink und Salzsäure geprüft, ob sie unter der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs Schwefelwasserstoff lieferten. Auf letzteren prüfte ich mit in den Stopfen der Kölbchen eingeklemmtem Bleipapier.

Wie die Tabelle aufweist, erhielt ich bei dem Gärungsessig und zwei Essigessenzproben negative Ergebnisse, bei einer Essigessenz eine minimale Spur und bei vier Essigessenzen deutliche, wenn auch immerhin schwache Reaktionen.

Um über die Menge der in höchstem Falle vorhandenen schwefligen Säure einen Anhalt zu gewinnen, habe ich in den Fällen, in denen die Schwefelwasserstoffprobe kein negatives Ergebnis lieferte, die Menge der Schwefelsäure bestimmt, die nach 24-stündigem Stehen mit Wasserstoffsuperoxyd in den Essigessenzen vorhanden war. Auch hierüber gibt die Tabelle Auskunft. Bei der außerordentlich geringen Quantität des so erhaltenen Niederschlages habe ich davon abgesehen, die Menge der in der Essigessenz bereits ohne weiteres vorhandenen Schwefelsäure zu bestimmen.

Ich habe, um schließlich ein Bild davon zu gewinnen, ob die schweflige Säure frei oder in organischer Bindung in der Essigessenz vorhanden ist, die Proben auf Aldehyd geprüft und zwar, wie die Tabelle zeigt, in allen Fällen mit positivem Ergebnis.

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Die Deutsche Essigindustrie 1906, **10**, 321.

Bezeichnung	Schwefelwasserstoff-Probe	Gesamt-Schweflige Säure, einschließlich Schwefelsäure, nach der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd	Prüfung auf Aldehyd mit Schiff'schem Reagens
A	kaum nachweisbare Spur	unwägbar	positive Reaktion
B (braun)	positiv	0,0015 g in 1 Liter	„ „ (im Destillat)
C	„	0,0003 „ „ 1 „	„ „
D	„	0,0009 „ „ 1 „	„ „
E	„	0,0040 „ „ 1 „	„ „
F (braun)	0	—	„ „ (im Destillat)
G	0	—	„ „
Gärungsessig (braun)	0	—	„ „ (im Destillat)

Aus den vorstehenden Resultaten ergibt sich, daß die schweflige Säure in der Essigessenz bezw. ihrem Verdünnungsprodukt nur in sehr geringer Menge vorliegt, und wohl ganz oder teilweise an Aldehyd gebunden ist. Um über die Menge und die von Rothenbach angenommene gesundheitsschädliche oder konservierende Wirkung einen Anhalt zu gewinnen, verweise ich darauf, daß das schweizerische Nahrungsmittelbuch im Liter Wein freie schweflige Säure bis zu 20 mg und gesamtschweflige Säure bis zu 200 mg zuläßt, während die (z. T. wohl noch als aldehydschweflige Säure vorhandene) schweflige Säure in den Essigessenzen 0—4 mg im Liter beträgt, und im fertigen Essig somit höchstens 2,0—2,5 Dezimilligramme ausmacht."

Wie man sieht, erscheinen die von Rothenbach aus seinen tatsächlich richtigen Beobachtungen gezogenen Schlußfolgerungen nicht als stichhaltig, wenn man die Mengen heranzieht, um die es sich handelt. Denn es wird wohl niemand annehmen, daß dieser minimale Gehalt von im Höchstfalle 2,5 Dezimilligrammen schwefliger Säure im Liter Essig dessen konservierende Eigenschaften erhöht oder gesundheitsschädlich wirkt.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Preußen. Erlaß des Ministeriums der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten betr. Nahrungsmittel-Untersuchungen durch Medizinal-Untersuchungsämter. (Ministerialblatt für Medizinal- u. s. w.-Angelegenheiten No. 12 vom 15. Juni 1907.) — Der Erlaß hat folgenden Wortlaut:

Der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten. M. No. 1443. Berlin-W. 64, den 23. Mai 1907.

Auf den Bericht vom 18. April d. Js. — V. 19. 4. 07.

Euer Hochwohlgeboren erwidere ich ergebenst, daß nach dem Wortlaut meiner Erlasse vom 22. Juli 1903 — M. 3849 — und 27. März d. Js. — M. 4362 U. I — Untersuchungen von Nahrungs- und Genußmitteln, welche auf Grund des Reichsgesetzes betreffend den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln, vom 14. 5. 1879 erforderlich sind, nicht Aufgabe der Medizinal-Untersuchungsämter bezw. der Medizinal-Untersuchungsstellen sind. Diese Untersuchungen fallen vielmehr den für diese Zwecke errichteten besonderen Nahrungsmittel-Untersuchungsämtern anheim. Die Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen ist von den Medizinal-Untersuchungsämtern nur auszuführen, wenn begründeter Verdacht für die An-

nahme vorliegt, daß die betreffenden Gegenstände zur Verbreitung einer übertragbaren Krankheit Anlaß gegeben haben oder wenn eine Aufklärung über gesundheitsgefährliche Zersetzung durch Mikroorganismen erforderlich ist. (Unterschrift.)

An den Herrn Regierungs-Präsidenten in Köslin.

An die Herren Regierungs-Präsidenten (mit Ausnahme von Köslin) und den Herrn Polizei-Präsidenten in Berlin.

Abschrift übersende ich Ew. Hochwohlgeboren zur gefälligen Kenntnisnahme ergebenst. (Unterschrift.)

An die Herren Ober-Präsidenten.

Abschrift übersende ich Ew. Exzellenz zur gefälligen Kenntnisnahme ergebenst. (Unterschrift.)

Literatur.

Dr. H. Beckurts, Geh. Medizinalrat u. o. Professor a. d. Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig unter Mitwirkung von Dr. H. Frerichs, Assistent am Pharm. Institut in Braunschweig: Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. Sonderabdruck aus dem Jahresberichte der Pharmazie, 15. Jahrg. 1905. 8°, 220 Seiten. Göttingen 1907. Vandenhoek & Ruprecht. Preis 7 M. — Der vorliegende 15. Jahrgang des jedem Nahrungsmittelchemiker aufs vorteilhafteste bekannten Beckurts'schen Jahresberichtes, die Arbeiten über Lebensmittel, Gebrauchsgegenstände, gerichtliche Chemie, Gesetze und Verordnungen, sowie die einschlägige Literatur des Jahres 1905 enthaltend, schließt sich, was Vollständigkeit und Bearbeitung des Stoffes anbetrifft, seinen an dieser Stelle schon öfters gewürdigten Vorgängern durchaus ebenbürtig an. Er kann wie diese nur wieder aufs beste empfohlen werden. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Berlin. Im Reichsamte des Innern wird der Entwurf eines neuen Weingesetzes ausgearbeitet, der in den Hauptpunkten die vom Reichstage wiederholt unterstützten Wünsche berücksichtigen und dem Reichstage voraussichtlich in der nächsten Tagung zugehen wird.

Insterburg. Das von dem landwirtschaftlichen Zentralverein in Insterburg errichtete Nahrungsmittel-Untersuchungsamt ist durch Ministerialerlaß vom 6. April als öffentliche Anstalt zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln im Sinne des § 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 für den Umfang des Regierungsbezirkes Gumbinnen, des Kreises Memel im Regierungsbezirke Königsberg, der Städte Lyck, Lötzen, Sensburg, Arys, Bialla, Johannisburg und Rhein im Regierungsbezirke Allenstein anerkannt worden.

Glatz. Nach Bekanntmachung des Regierungspräsidenten vom 11. Mai 1907 wird das städtische chemische Untersuchungsamt in Glatz, dem die Überwachung des Verkehres mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen für die Kreise Glatz, Habelschwerdt, Frankenstein, Münsterberg, Neurode und Strehlen untersteht, am 1. August 1907 eröffnet. Vorsteher ist der Nahrungsmittelchemiker Dr. Rudolf Thamm.

Crefeld. Die Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt der Stadt Crefeld ist als eine öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 anerkannt worden.

Elberfeld. Für den Neubau und die innere Einrichtung des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt wurde von den Stadtverordneten die Summe von 103 500 Mk. bewilligt.

Schluß der Redaktion am 12. Juli 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 3. 1. August 1907. 14. Band.

Über die Bestimmung des Stärkegehaltes in Cerealien durch Polarisation.

Von

C. J. Lintner.

Mitteilung aus dem Gärungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule und der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München.

Es ist unstreitig ein fühlbarer Mangel, daß wir bisher keine einfache Methode besitzen, den Stärkegehalt der Cerealien rasch und mit hinlänglicher Genauigkeit zu bestimmen. Auch die neueren Verfahren von Baumert und Bode[1]) und von H. T. Brown[2]) können diese Bedingungen namentlich in bezug auf rasche und bequeme Ausführung nicht erfüllen.

Am geeignetsten in dieser Hinsicht dürfte sich noch immer ein polarimetrisches Verfahren erweisen.

Von den Bestandteilen der Cerealien hat die Stärke im löslichen Zustande bei weitem das höchste Drehungsvermögen. Die optische Aktivität der anderen Bestandteile (Eiweißkörper und sonstige stickstofffreie Extraktstoffe) ist dagegen sehr gering. Der Einfluß der Eiweißkörper läßt sich zudem unschwer ausschalten.

Die Polarisation zur Bestimmung der Stärke heranzuziehen, ist denn auch schon wiederholt versucht worden. Zuerst hat wohl Dubrunfaut diesen Weg betreten. Später hat Effront das Verfahren verbessert, indem er das stärkehaltige Material mit konzentrierter Salzsäure verrieb, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen verdünnte, filtrierte und polarisierte. Die Erfahrungen, welche wir mit dieser Methode bei der Bestimmung des Stärkegehaltes der Gerste gemacht haben, waren indessen keine befriedigenden. Einerseits entstanden beim Anrühren des Gerstenmehles mit Salzsäure Klümpchen, welche nur schwierig zum Verschwinden gebracht werden konnten, andererseits trat beim Verdünnen der Lösung mit Wasser eine Trübung auf, welche auf die Ausscheidung gelöster Stärke zurückzuführen war; endlich gelang es kaum, klare Filtrate zu erzielen.

Ich habe nun neuerdings versucht, das Verfahren, in welchem unzweifelhaft ein guter Kern steckt, zu verbessern und glaube in der Tat zum erwünschten Ziele gelangt zu sein.

Wenn die Werte, welche dieses Verfahren liefert, auch nicht völlig den wahren Stärkewerten entsprechen werden, so kommen sie diesen doch jedenfalls näher als die

[1]) Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1074.

[2]) Zeitschr. ges. Brauwesen 1905, 28, 97.

bei der üblichen Aufschließung im Dampftopf erhaltenen. Sie sind wesentlich niedriger als diese und stimmen wenigstens bei der Gerste annähernd mit jenen überein, die nach dem von mir [3]) angegebenen Verfahren erhalten werden. Nach diesem Verfahren werden die bei der Aufschließung der Stärke in Lösung gegangenen Pentosane bestimmt und von dem nach der Inversion ermittelten Stärkewert abgezogen.

Für das zu beschreibende Verfahren wurde nun die konzentrierte Salzsäure, welche sich am besten zur Lösung der Stärke eignet, beibehalten. Zur Vermeidung der Klümpchenbildung wird das feingemahlene Material mit Wasser angerührt und dann erst die Salzsäure zugegeben. Nach erfolgter Lösung wird unter Vermeidung eines Überschusses Phosphorwolframsäurelösung zugegeben zur Ausfällung der Eiweißkörper, womit zugleich eine vorzügliche Klärung verbunden ist. Zum Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen verwendet man Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125, wodurch eine Ausscheidung von Stärke vermieden wird.

Läßt man die Lösung vor der Polarisation nicht allzulange stehen, so tritt keine Abnahme der Drehung ein.

Die Ausführung der grundlegenden Versuche hat Herr Diplom-Ingenieur G. Belschner übernommen, welcher hierüber in seiner Dissertation [1]) eingehend berichtet.

Die Untersuchung ist zunächst auf die Bestimmung der Gersten-, Kartoffel-, Roggen-, Weizen-, Mais- und Reisstärke beschränkt worden. Die reine Stärke wurde teils im Laboratorium hergestellt teils als Prima-Handelsprodukt bezogen und der Gehalt an Nichtstärke bestimmt.

Nachdem der Einfluß der Einwirkungszeit der konzentrierten Salzsäure und die Beständigkeit der fertigen salzsauren Stärkelösung ermittelt war, wurde das spezifische Drehungsvermögen der einzelnen Stärkearten unter den gleichen Bedingungen festgestellt, unter denen nachher die Bestimmungen des Stärkegehaltes der Rohmaterialien erfolgen sollte.

Der Einfluß eines Phosphorwolframsäurezusatzes auf die Polarisation wurde bei der Untersuchung der Gerste eingehend studiert. Es war von vorneherein anzunehmen, daß auf Zusatz von wechselnden Mengen von Phosphorwolframsäure das Drehungsvermögen ein Maximum erreichen werde, um bei einem gewissen Überschuß wieder zu fallen. Die Zunahme mußte durch die Ausfällung links drehender Eiweißkörper, die Abnahme dadurch zustande kommen, daß durch den Überschuß an Phosphorwolframsäure etwas Stärke ausgeschieden wird.

Für das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_{D20}$ wurden folgende Werte gefunden:

Gerstenstärke	200,3°
Roggenstärke	201,6°
Weizenstärke	202,4°
Maisstärke	201,5°
Reisstärke	202,5°
Kartoffelstärke	204,3°
Mittel (abgerundet)	202°

Man würde keinen allzu großen Fehler begehen, wenn man für vergleichende Untersuchungen in der Praxis sich zur Berechnung des Stärkegehaltes dieses Durch-

[3]) Zeitschr. angew. Chemie 1898, 726

[1]) Gustav Belschner, Bestimmung der Stärke in Cerealien durch Polarisation. — Inaugural-Dissertation München 1907. — Vergl. diese Zeitschrift 1907, 14, 231.

schnittswertes bedienen würde. Für genaue Untersuchungen sind selbstverständlich obige Werte zu benutzen.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich nun folgendermaßen:

Das zu untersuchende Material ist fein zu mahlen. Dazu eignet sich die bekannte Dreefs'sche Mühle oder die neue Seck-Feinmühle.

2,5 g des feinst gemahlenen Materials werden mit 10 ccm Wasser in einer Reibschale gut verrieben, bis keine Klümpchen mehr vorhanden sind. Hierauf werden 15 bis 20 ccm reine konzentrierte Salzsäure (Spez. Gew. 1,19) zugegeben und innig gemischt. Man läßt nun 30 Minuten ruhig stehen, wobei der mehr oder weniger hellgelbe dickflüssige Brei bald dunkler und dünnflüssig wird. Nach der angegebenen Zeit wird die Flüssigkeit mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, wobei man sich eines Gummiwischers bedient. Man setzt nun 5 ccm einer 4%-igen Phosphorwolframsäure-Lösung hinzu und füllt mit der verdünnten Salzsäure bis zur Marke auf. Nach gehörigem Umschütteln filtriert man durch ein Faltenfilter, dessen Spitze man zum Schutze gegen etwaiges Durchreißen mit einem kleinen glatten Filter umgeben hat. Das vollkommen blanke Filtrat wird in einem 200 mm-Rohr im Laurent'schen Halbschattenapparat[1]) mit Natriumlicht polarisiert. Man bedient sich mit Vorteil eines Patentbeobachtungsrohres mit Hartgummifassung von Schmidt & Haensch. Dieses ist an dem einen Ende erweitert, wodurch Luftblasen aus dem Gesichtsfelde entfernt werden. Man hat daher nicht nötig, das Rohr bis zum Überlaufen zu füllen und mit dem Deckgläschen abzustreifen. Gegen die lästigen Dämpfe der rauchenden Salzsäure schützt man sich zweckmäßig durch die Anwendung eines automatischen Pipettierapparates, indem man die Säure mit möglichst geringem Abstand zu der mit Wasser angerührten Substanz fließen läßt.

Die Berechung des Gehaltes an Stärke (c) in 100 ccm der Lösung erfolgt nach der bekannten Formel $c = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot [\alpha]_D}$, wobei α den abgelesenen Drehungswinkel, l die Rohrlänge in Dezimetern und $[\alpha]_D$ das spezifische Drehungsvermögen der Stärke bedeuten. Durch Multiplikation von c mit 40 erhält man den Stärkegehalt in Prozenten der lufttrockenen Substanz.

Für häufiger vorkommende Bestimmungen berechnet man sich natürlich zweckmäßig den Faktor, mit welchem die abgelesene Drehung (Minuten auf Zehntelgrade umgerechnet) zu multiplizieren ist, um den Stärkegehalt direkt in Prozenten der lufttrockenen Substanz zu erhalten.

An der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München ist die Polarisationsmethode bereits über ein Jahr zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Gerste in Gebrauch, wobei sie sich gut bewährt hat. O. Wenglein[2]) teilte kürzlich die Ergebnisse mit, welche dort bei der Analyse von 100 Gersten mit einem Eiweißgehalt von 9—16% in der Trockensubstanz erhalten wurden. Der durch Polarisation ermittelte Stärkegehalt bewegte sich zwischen 64,07% und 57,30% berechnet auf Trockensubstanz.

Im Mittel ergab sich bei den Gersten folgende Beziehung zwischen Eiweiß- und Stärkegehalt:

---

[1]) Dieser Apparat wird in neuerer Zeit von der Firma Schmidt & Haensch nicht mehr gebaut; an seine Stelle ist der einfache Polarisationsapparat nach Lippich getreten.

[2]) Zeitschr. ges. Brauw. 1907, 30, 157.

Zahl der Analysen	Eiweißgehalt	Stärkegehalt
11	9—10 %	63,30 %
31	10—11 „	62,51 „
36	11—12 „	61,50 „
15	12—13 „	60,57 „
3	13—14 „	59,42 „
4	14—16 „	57,68 „

Die Werte sind um etwa 4—6 % niedriger als die nach der üblichen Dampftopfmethode erhaltenen. Soviel machen ungefähr die Pentosane aus, welche bei letzterer als Stärke bestimmt werden. Aus obiger kleinen Tabelle ist ersichtlich, daß mit steigendem Eiweißgehalt der Stärkegehalt ziemlich regelmäßig abnimmt. Diese Beziehung tritt hier jedenfalls deutlicher in die Erscheinung als bei der bisher üblichen Methode der Stärkebestimmung.

Nach den Erfahrungen, welche wir bei der Bestimmung des Stärkegehaltes der Gerste gemacht haben, dürfte sich das Polarisationsverfahren zur Analyse jeglichen stärkehaltigen Rohmaterials sowie von stärkehaltigen Erzeugnissen und Abfällen der Müllerei- und Stärkeindustrie eignen.

Die Refraktion der nichtflüchtigen Butterfettsäuren.

Von

W. Ludwig.

Mitteilung aus der Chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig.

Vor einiger Zeit hat in dieser Zeitschrift R. K. Dons[1]) in Kopenhagen über die Refraktion der Fette und Fettsäuren eine Abhandlung gebracht, in der sich der Verfasser derselben gegen die von W. Ludwig und H. Haupt[2]) veröffentlichte Arbeit über denselben Gegenstand wendet und worin er zum Ausdruck bringt, daß er die Ansicht jener Verfasser über die Brauchbarkeit der Methode nicht teilen könne. In der Dons'schen Abhandlung wird weiter angegeben: „Da nun die Schwankungen in der Refraktion hauptsächlich auf die Schwankungen in dem Gehalt an den höheren Gliedern mit niedriger Refraktionsdifferenz zurückzuführen sind, so ist kein Grund dafür vorhanden, daß die Refraktion der unlöslichen Fettsäuren in engeren Grenzen schwanken soll, als die des Butterfettes selbst." Um die Verhältnisse genauer zu prüfen, hat R. K. Dons von 25 Proben Butter, deren Herstellungsort angeblich bekannt war oder deren Echtheit jedenfalls außer Zweifel stand, die Refraktion des Butterfettes und die der unlöslichen Fettsäuren bestimmt. Diesen Bestimmungen wurde alsdann noch die Refraktion der Triglyceride der in Frage kommenden Fettsäuren und die Größe der Refraktionsdifferenz der Fettsäuren zu den Triglyceriden angegliedert.

R. K. Dons hat zu seinen Versuchen Butterproben verwendet, deren analytische Werte unmöglich denen einer normalen dänischen Export- oder Sammelbutter entsprechen und die, soweit Erfahrungen vorliegen, überhaupt noch nicht im Handel vorgekommen sind. Denn Zahlen wie:

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 257.
[2]) Diese Zeitschrift 1906, **12**, 521.

Butter No.	Reichert-Meißl'sche Zahl	Jodzahl	Refraktion bei 40°		Refraktions-Differenz
			des Butterfettes	der unlöslichen Fettsäuren	
1	23,9	47,6	46,1	35,0	11,1
2	24,8	44,4	45,2	34,0	11,2

sprechen keineswegs für die Echtheit der Proben. Ich hebe besonders hervor, daß Butter mit den obenerwähnten Werten d. h. mit einer Jodzahl von 47,6 bezw. 44,4 und einer Refraktion von 46,1 bezw. 45,2 in Verbindung mit einer Reichert-Meißl-schen Zahl von 23,9 bezw. 24,8 keinen Anspruch auf eine normale Handelsware haben kann und daß solche Werte für eine dänische Durchschnittsbutter auch nicht existieren können. Reine dänische Export- oder Sammelbutter kann auch unmöglich jene Schwankungen aufweisen, wie solche gerade die Dons'sche Abhandlung angibt, da zweifellos in Dänemark nicht nur Butter von einer Kuh, auch nicht Butter einzelner Kühe, mit denen wissenschaftliche Versuche angestellt wurden, sondern nur Mischbutter zum Verkaufe kommt; diese bewegt sich aber sicherlich in einem analytisch enger begrenzten Rahmen als durch die von Dons angegebenen Zahlen gezeigt wurde. Mit Recht fordert man in Deutschland für eine Export- oder Sammelbutter eine Refraktion von 40,6—44,2 [1]) bei 40° C und eine Jodzahl von 25,7—37,9 und in diesem Verlangen ist ein so großer Spielraum gelassen, daß auch die dänische Export- oder Sammelbutter sich diesen Forderungen anpassen kann. Wenn jedoch R. K. Dons behauptet, daß große Sammellieferungen dänischer Exportbutter in ihren chemischen Werten großen Schwankungen unterworfen sind und hierfür als Beleg auf die Arbeit von Holm, Krarup und Petersen [2]) verweist, so kann ich mich seiner Ansicht nicht anschließen, denn gerade an der angeführten Stelle ist unter anderem folgendes zu lesen: Die Durchschnittswerte der einzelnen Landesteile und der Guts- und Genossenschaftsbutter variierten nicht wesentlich. Das Butterfett einzelner Kühe (es wurden zu wissenschaftlichen Zwecken Kühe ausgewählt) zeigte wesentlich größere Schwankungen in den äußersten Grenzwerten der Butterkonstanten. In diesen Worten ist doch klar und deutlich zum Ausdruck gebracht, was meinerseits als auch für die dänische Export- oder Sammelbutter geltend angeführt wurde und was jeder Chemiker von deutscher, holländischer und anderer Butter weiß, nämlich, daß wohl die Butter einzelner Kühe, jedoch nicht die von großen Sammellieferungen starken Schwankungen unterworfen ist. Zudem haben bei dem mehr und mehr sich steigernden Austausche der verschiedenen Länder hinsichtlich des Milchviehes, die Schwankungen in den Analysenergebnissen, die bislang auf die Natur der milchproduzierenden Kühe zurückgeführt wurden, sich immer mehr ausgeglichen und es differenzieren sich die Konstanten der Butter benachbarter Staaten nicht mehr in der Weise, wie es ehedem gewesen ist.

Bedauerlicherweise und zum eigenen Schaden hat man in letzter Zeit zu viel Rücksicht auf anormale Butterverhältnisse genommen und damit den Fälschern einen weiten Spielraum gelassen. Alle Anzeichen deuten aber gegenwärtig darauf hin, daß man für reelle Butterlieferungen nicht mehr den Maßstab anormaler, sondern den von normaler Butter anlegt. Als unzulässig muß es angesehen werden, wenn R. K. Dons die Kritik meiner Arbeit auf Versuche stützt, die nicht zu einer einwandfreien Schluß-

[1]) Benedict-Ulzer, Analyse der Fette 1903, S. 776.
[2]) Chem. Zentralbl. 1901, I, 336.

folgerung berechtigen. Er selbst gibt an, daß die als Beleg angeführten Proben Butter ihm nur zum Teil als echt bekannt gewesen sind. Sehr vermisse ich daher in der Dons'schen Abhandlung die Analysenergebnisse, die bei reiner dänischer Butter erhalten wurden, die aus guter dänischer Milch selbst gewonnen wurde. Um alle Zweifel an der Richtigkeit meiner Behauptungen auszuschließen und den Mangel der Dons'schen Abhandlung auszugleichen, habe ich Butter teils aus gekaufter Sahne teils aus von frischer Leipziger Marktmilch gewonnener Sahne mit Hilfe einer Buttermaschine selbst hergestellt. Bestimmt wurde alsdann in diesen Butterproben die Refraktion bei 40° C, die Refraktionsdifferenz nach Wollny, die Reichert-Meißl-sche Zahl und die Refraktion der in Wasser unlöslichen nichtflüchtigen Fettsäuren.

Die Befunde waren folgende:

Tabelle I.

Selbsthergestellte Butter.

Tag der Herstellung bezw. Untersuchung	Butter aus	Refraktion der Butter bei 40° C	Refraktion der Butter Differenz	Reichert-Meißl'sche Zahl	Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren	Tag der Herstellung bezw. Untersuchung	Butter aus	Refraktion der Butter bei 40° C	Refraktion der Butter Differenz	Reichert-Meißl'sche Zahl	Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren
1907						1907					
24. IV.	Sahne	42,7	—1,4	27,2	30,8	3. V.	Milch	42,1	—2,3	29,3	30,5
„	Milch	42,8	—1,9	28,1	30,5	7. V.	Sahne	42,0	—2,4	28,9	30,0
26. IV.	Sahne	42,0	—2,2	28,2	30,1		Höchst	43,6	—2,4	29,5	31,0
„	Milch	41,7	—2.2	29,5	30,0		Niedrigst	41,7	—0,9	27,2	30,0
29. IV.	Sahne	43,6	—0,9	26,4	31,0		Mittel	—	—	—	30,5
„	Milch	42,4	—2,0	28,2	30,7						

Deutlich genug zeigen diese Zahlenwerte die enge Begrenzung der Refraktion der in der Butter vorhandenen nichtflüchtigen Fettsäuren an und zwar bewegt sich dieselbe zwischen 30,0 und 31,0 Teilgraden, also innerhalb eines Teilgrades, während die Refraktion des Butterfettes selbst zwischen 41,7 und 43,6, also um 1,9 Teilgrade schwankend gefunden wurde. Hiernach ist die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren beinahe um die Hälfte enger begrenzt, als die des Butterfettes selbst und es sind die gefundenen Zahlen als Durchschnittswerte außerordentlich vieler Viehhaltungen anzusehen, zumal die zu den Butterproben verwendeten Milch- und Sahneproben aus den verschiedensten Produktionsstätten der näheren und weiteren Umgegend Leipzigs entnommen worden sind. Bei einem Vergleiche dieser Zahlen mit den von Dons gefundenen Werten, muß es auffallen, daß bei angeblich reiner dänischer Butter Zahlen wie 35, 34, 33, 32 für die Refraktion der unlöslichen Fettsäuren gefunden werden und zur Regel gehören sollen, Zahlen, die in Deutschland nicht angetroffen werden und die, wie nachher gezeigt werden wird, hier wie dort auch nicht vorkommen können. Um noch weitere Beweise für die Unwahrscheinlichkeit der von Dons gekennzeichneten Verhältnisse über die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren zu erbringen und um zu zeigen, in welchen Refraktionsgrenzen sich überhaupt Butterfettsäuren bewegen, sind außer den selbstgewonnenen Butterproben in 111 Butterproben, die hier auf dem Markte angetroffen wurden, die Refraktion der Fette und der Fettsäuren bestimmt worden. Bei diesen Bestimmungen haben sich nachstehende Werte ergeben:

Tabelle II.

Handelsbutter.

Tag der Untersuchung	Art der Butter	Refraktion der Butter		Reichert-Meißl'sche Zahl	Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren	Tag der Untersuchung	Art der Butter	Refraktion der Butter		Reichert-Meißl'sche Zahl	Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren
		bei 40° C	Differenz					bei 40° C	Differenz		
1906						1906					
12. I.	Inländische Butter	42,1	—2,1	27,5	30,7	7. IV.	Markthallen-Butter	42,2	—1,7	28,1	30,0
„	„	42,5	—2,1	29,8	31,0	21. IV.	„	43,0	—1,6	28,2	31,2
24. I.	„	42,4	—1,3	27,8	31,0	„	„	43,2	—1,3	27,4	31,4
„	„	42,0	—2,1	30,0	30,6	„	„	43,6	—0,7	27,7	31,4
„	„	42,7	—1,4	28,8	31,0	26. IV.	„	42,5	—1,5	30,5	31,2
„	„	43,0	—1,4	31,0	30,8	„	„	43,3	—1,4	29,4	31,6
„	„	43,0	—1,4	27,2	30,6	„	„	42,9	—2,0	30,1	31,0
„	„	43,0	—1,4	27,4	30,4	28. IV.	Inländische Butter	42,0	—1.7	29,6	31,0
„	„	43,5	—1,2	29,5	31,0	5. V.	Markthallen-Butter	43,5	—0,8	28,0	31,7
„	„	42,8	—1,8	30,2	30,3	„	„	42,0	—2,1	27,7	31,0
„	„	42,8	—1,5	30,1	31,0	„	„	42,0	—2,3	27,5	30,0
„	„	42,0	—2,4	28,0	29,9	4. XI.	„	42,8	—1,7	28,5	30,8
3. II.	Markthallen-Butter	42,2	—2,0	28,2	30,0	„	„	42,0	—2,0	29,2	30,0
17. II.	„	43,5	—1,2	26,0	31,4	„	„	41,9	—2,3	30,1	29,8
„	„	42,4	—2,0	27,3	30,6	10. XI.	Inländische Butter	42,9	—0,9	28,7	31,0
20. II.	Inländische Butter	41,8	—2,0	28,8	31,0	„	„	42,8	—1,7	29,5	30,6
„	„	42,3	—1,8	27,7	31,2	„	„	43,0	—0,6	26,2	30,4
„	„	42,6	—1,4	28,8	31,0	5. XII.	„	41,8	—2,0	28,0	29,8
„	„	43,0	—2,2	28,1	31,2	13. XII.	„	42.0	—2,3	30,2	30,3
„	„	43,4	—0,8	29,2	31,0	30. XII.	„	42,1	—1,5	29,7	30,2
„	„	42,1	—1,9	27,3	31.3	1907					
„	„	42,7	—1,5	27,3	31,0	12. III.	Markthallen-Butter	41,6	—2,7	28,7	29,4
„	„	42,9	—2,0	28,8	31,6	„	„	41,6	—2,6	33,0	29,7
„	„	43,0	—1,1	28,4	31,6	„	„	41,3	—2,9	29,9	29,8
„	„	43,0	—1,9	31,0	31,2	13. III.	Inländische Butter	41,8	—2,7	29,1	29,7
„	„	42,2	—2,0	29,4	31,0	„	„	42,2	—2,4	30,7	30,5
21. II.	„	43,0	—1,8	29,8	31,2	„	„	41,6	—2,7	30,3	29,5
„	„	43,0	—1,7	28,6	31,1	„	„	42,7	—1,4	28,8	31,0
27. II.	Markthallen-Butter	41,0	—2,8	26,2	31,1	„	„	42,4	—2,1	31,4	31,0
„	„	42,8	—1,8	26,0	31,1	19. III.	„	42,6	—2,0	28,8	30,7
„	„	43,2	—1,2	28,0	30,5	„	„	42,9	—2,2	28,3	30,5
3. III.	„	41,0	—2,1	31,0	30,4	„	„	41,1	—3,1	30,6	29,2
„	„	42,8	—1,7	28,5	31,0	„	„	41,1	—3,0	31,5	29,4
„	„	41,6	—2,7	30,7	30,3	„	„	40,2	—4,2	30,4	29.0
24. III.	„	42,1	—2,4	29,3	29,5	21. III.	Markthallen-Butter	42,0	—2,2	28,7	31,0
„	Inländische Butter	43,6	—0,9	29,9	31,6	„	„	41,2	—2,8	30,5	29,7
31. III.	Markthallen-Butter	40,5	—3,7	31,7	30,0	„	„	40,0	—3,8	29,4	29,3
„	„	41,5	—3,1	29,8	30,0	23. III.	„	42,0	—2,5	28,0	30,0
„	„	42,6	—1,7	29,9	30,4	„	„	42,0	—2,4	28,2	29,8
7. IV.	„	42,0	—2,4	29,1	29,0	„	„	42,0	—2,4	28,0	30,5
„	„	41,5	—3,7	32,4	29,0	27. III.	Inländische Butter	42,8	—1,7	30,1	30,8

Tag der Untersuchung	Art der Butter	Refraktion der Butter bei 40° C	Refraktion der Butter Differenz	Reichert-Meißl'sche Zahl	Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren	Tag der Untersuchung	Art der Butter	Refraktion der Butter bei 40° C	Refraktion der Butter Differenz	Reichert-Meißl'sche Zahl	Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren
1907						1907					
27. III.	Inländische Butter	41,2	−3,4	31,0	29,5	16. IV.	Inländische Butter	42,5	−3,4	28,5	29,4
„	„	42,3	−2,2	30,7	30,4	17. IV.	„	41,4	−3,6	31,5	30,7
„	„	42,0	−2,9	28,5	29,2	„	„	41,4	−3,6	31,3	30,4
„	„	41,1	−3,8	29,7	28,9	18. IV.	„	42,1	−2,4	30,5	30,7
28. III.	Markthallen-Butter	41,2	−2,8	27,2	29,5	20. IV.	Markthallen-Butter	42,6	−1,9	29,6	30,0
„	„	42,2	−2,2	30,0	31,0	„	„	42,3	−2,0	26,5	31,0
„	„	40,8	−3,8	28,3	28,9	„	„	42,0	−2,6	27,9	30,1
2. IV.	Inländische Butter	41,5	−3,5	32,6	30,0	23. IV.	„	41,9	−2,1	29,2	30,9
„	„	41,2	−3,0	30,5	30,0	„	„	41,6	−3,1	29,8	29,5
3. IV.	„	41,5	−3,6	28,3	29,2	4. V.	„	40,6	−3,7	29,1	28,9
6. IV.	Markthallen-Butter	42,6	−2,3	28,9	30,3	„	„	42,2	−2,1	29,1	29,5
„	„	42,7	−1,9	29,3	30,5	„	„	40,5	−3,7	27,8	29,0
„	„	42,1	−2,7	28,9	29,3	„	„	42,5	−2,0	27,9	30,6
9. IV.	Inländische Butter	42,4	−1,8	26,0	30,5		Höchst	43,6	−4,2	32,6	31,7
„	„	42,9	−1,7	27,5	31,0		Niedrigst	40,0	−0,6	26,0	28,9
10. IV.	„	42,5	−2,4	29,3	30,3		Mittel	—	—	—	30,3
16. IV.	„	42,8	−3,6	29,1	29,7						

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, ist auch hier die Refraktion der Fettsäuren enger begrenzt, als die der Fette selbst. Die gefundenen Zahlen schwanken innerhalb 3,6 Teilgraden für die Refraktion des Fettes und zwischen 2,8 Teilgraden für die der Fettsäuren. Bei 111 Analysen bewegt sich die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren zwischen 28,9 und 31,7. Niemals aber sind Werte erhalten worden wie 35, 34, 33, 32, die von R. K. Dons als normale Werte der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter angegeben werden. Wie hiermit bewiesen ist, können derartige Zahlen bei reiner Butter überhaupt nicht vorkommen und da, wie bereits erwähnt, die von Dons verwendete Butter auch in ihren sonstigen analytischen Werten nicht als normal angesehen werden kann, so können die für die Refraktion der Fettsäuren aus derartiger Butter gewonnenen Werte auch nicht zum Vergleiche mit den Werten der Refraktion der Fettsäuren aus Schweinefett herangezogen werden und es findet sonach die Behauptung, daß die Bestimmung der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren zur Ermittelung von Schweinefett in Butter nicht anwendbar sei, keine Stütze mehr. Bekanntlich bestehen die unlöslichen, nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter aus Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure, und zwar sind nach den Literaturangaben[1]) in der Butter 32—37 % Ölsäure vorhanden bei einer durchschnittlichen Refraktion der unlöslichen Fettsäuren von 30,3. Bei jeder Erhöhung einer Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren von 30,3 ab ist die Ölsäure mit einer Refraktion von 44,7 gegenüber der Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure mit Refraktionen von 21, 27 und 30 von ausschlaggebender Bedeutung. Die Refraktion der Fettsäuren einer Butter von 35,0 würde der Refraktion

[1]) Benedict-Ulzer, Analyse der Fette 1903, S. 778.

der Fettsäuren aus Schweinefett gleichkommen, sie würde demnach einen Gehalt von 55—60% Ölsäure[1]) anzeigen und derartige Ölsäure-Werte für eine Exportbutter sind bislang in der Literatur nirgends zu finden. Daß die Refraktionen des Butterfettes selbst größeren Schwankungen unterliegen, zeigt schon der außerordentlich verschiedene Gehalt an den Triglyceriden der flüchtigen Fettsäuren an, während die höheren nichtflüchtigen Fettsäuren durch ihr gleichmäßiges Vorkommen in der Butter bei der Refraktion engere Bahnen aufweisen. Gerade die Triglyceride der niederen Fettsäuren sind es die, obgleich in der Minderzahl vorhanden, durch ihre große Refraktionsdifferenz die Refraktion des Fettes beeinflussen, die aber auf die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren mit geringer Refraktionsdifferenz keine Einwirkung mehr haben; dagegen ist bei letzteren, wie bereits dargetan, die Ölsäure das ausschlaggebende Moment. Nach wie vor stehe ich daher nicht an, auf Grund des gegebenen Zahlenmateriales zu behaupten, daß die Schwankungen in der Refraktion der Butter hauptsächlich auf die Schwankungen in dem Gehalte an den niederen Gliedern mit hoher Refraktionsdifferenz zurückzuführen sind, daß die Refraktion der unlöslichen nichtflüchtigen Fettsäuren in engeren Grenzen schwankt als, die des Butterfettes selbst, und daß an der Hand des angegebenen Verfahrens d. h. durch die Bestimmung der Refraktion der unlöslichen nichtflüchtigen Fettsäuren sich Zusätze von Schweinefett zu Butter nachweisen lassen.

[1]) Benedict-Ulzer, Analyse der Fette 1903. S. 811.

Über die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren des Butterfettes.

Von

H. Sprinkmeyer und **A. Fürstenberg.**

Mitteilung aus dem Staatlichen chemischen Untersuchungsamte für die Auslandsfleischbeschau zu Goch.

Auf keinem Gebiete der Nahrungsmittelchemie herrscht in den letzten Jahren ein solches Bestreben, die bestehenden Verfahren zu verbessern und neue Grundlagen für die Beurteilung zu schaffen, wie auf dem Gebiete der Fettanalyse. Des öfteren sind bereits die nichtflüchtigen Fettsäuren zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Noch unlängst haben W. Ludwig und H. Haupt[1]) die Refraktion der Fettsäuren als brauchbares Kennzeichen für die Beurteilung der Reinheit des Butterfettes empfohlen und die Ergebnisse ihrer Untersuchungen in einer Arbeit „Über die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter" niedergelegt. Ihr Verfahren gründet sich darauf, daß die Brechungszahl der aus verschiedenen Buttersorten her-

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 521.

gestellten Fettsäuren nur geringe Schwankungen zeigen und sich bei 40° C um 30 bewegen soll. Die Haltlosigkeit dieser Ansicht hat bereits R. K. Dons[1]) in einer Abhandlung „Über die Refraktion der Fette und Fettsäuren" dargetan. Auf Grund seiner Untersuchungen kommt er zu dem Ergebnis, daß die Refraktion der Fettsäuren keineswegs enger begrenzt ist, als die des Butterfettes selbst; vielmehr findet er in der Refraktionsdifferenz (Differenz zwischen der Refraktion des Butterfettes und der der entsprechenden Fettsäuren) eine größere Konstanz, wenngleich er auch diesem Werte keine Bedeutung beimißt.

Dem von W. Ludwig und H. Haupt am Schlusse ihrer Veröffentlichung geäußerten Wunsche nachkommend haben wir ihr Verfahren zum Nachweise von Cocosfett in Butter ebenfalls einer Nachprüfung unterzogen. Wir sind hierbei zu den gleichen Ergebnissen gelangt, wie Dons, so daß wir seinerzeit von einer Veröffentlichung Abstand genommen haben, zumal wir in dem Glauben waren, daß W. Ludwig und H. Haupt jene Arbeit nicht unerwidert lassen würden. Da indes in der jüngst erschienenen Abhandlung[2]) über den „Nachweis von Cocosfett in Butter" keineswegs auf die Dons'sche Arbeit eingegangen wird, so haben wir uns entschlossen, nachstehend unsere Untersuchungen kurz mitzuteilen.

Außer einer Anzahl bestimmt reiner Butterproben, die teils aus hiesigen, teils aus holländischen, der Staatsbutterkontrolle unterstehenden Molkereien stammten, haben wir von den verschiedensten Proben Cocosfett, Schweineschmalz, Oleomargarin und Premier jus die Brechungszahl der Fettsäuren ermittelt. Margarine und Kunstspeisefett, als Gemische von tierischen und pflanzlichen Fetten, haben wir nicht in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen.

Die Abscheidung der Fettsäuren geschah in folgender Weise: Etwa 5 g Fett wurden in einer Porzellanschale mit einem hinreichenden Überschuß von alkoholischer Kalilauge in der Wärme verseift. Die klare Lösung wurde bis zur Syrupdicke eingedampft, und der Rückstand mit etwa 200 ccm heißem Wasser aufgenommen. Zur vollständigen Vertreibung des Alkohols wurde die Seifenlösung einige Zeit gekocht und darauf mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Erstarren wurden die Fettsäuren wiederholt mit Wasser ausgekocht, filtriert und mit etwa 2—3 Liter siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte. Alsdann wurden die Fettsäuren mittels einer Pipette von dem Filter abgehoben, in ein Kölbchen gebracht und einige Zeit bei 100° C getrocknet.

Von den so erhaltenen Fettsäuren wurde die Refraktometerzahl mit einem mit Mikrometereinrichtung versehenen Zeiß'schen Butterrefraktometer bei 40° C bestimmt; beim Oleomargarin, Premier jus und bei einigen Schmalzproben mußte indes des hohen Erstarrungspunktes wegen die Refraktometerzahl bei höherer Temperatur ermittelt und auf 40° C umgerechnet werden, indem für jeden Grad 0,55 Skalenteile in Anrechnung gebracht wurden. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in nachstehender Tabelle enthalten:

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 257.
[2]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 605.

No.	Herkunft	Refraktometerzahl bei 40° C: des Fettes	Refraktometerzahl bei 40° C: der nichtflüchtigen Fettsäuren	Refraktions-Differenz
	1. Butter.			
1	Nieder-Rhein	43,4	30,8	12,6
2	„	43,1	32,0	11,1
3	„	42,8	31,5	11,3
4	„	44,1	33,3	10,8
5	„	43,0	31,8	11,2
6	Holland	45,0	33,0	12,0
7	„	44,2	33,0	11,2
8	„	43,5	32,0	11,5
9	„	44,6	33,4	11,2
10	„	43,9	32,5	11,4
	2. Cocosfett.			
11	(Palmin)	35,5	17,0	18,5
12	(Cremin)	36,0	17,8	18,2
	3. Schweinefett.			
13	Vereinigte Staaten von Nord-Amerika	50,7	37,5	13,2
14		50,0	36,8	13,2
15		51,6	38,2	13,4
16		50,8	37,5	13,3
17		49,9	36,7	13,2
18		51,0	37,6	13,4
19	Holland	49,0	35,7	13,3
20	„	49,7	36,4	13,3
21	„	48,8	35,6	13,2
	4. Oleomargarin.			
22	Vereinigte Staaten von Nord-Amerika	48,4	35,2	13,2
23		48,5	35,3	13,2
24		48,2	35,0	13,2
25		48,5	35,2	13,3
26		48,7	35,4	13,3
27		48,6	35,4	13,2
28	Frankreich	48,4	35,0	13,4
29	„	48,5	35,2	13,3
	5. Premier jus. (No. 30—31 vom Hammel, No. 33—37 vom Rind.)			
30	Vereinigte Staaten von Nord-Amerika	47,3	34,1	13,2
31	England	47,6	34,5	13,1
32	„	47,0	33,7	13,3
33	Vereinigte Staaten von Nord-Amerika	47,2	34,1	13,1
34		47,3	34,3	13,0
35		48,1	34,9	13,2
36	Frankreich	47,6	34,5	13,1
37	„	47,6	34,6	13,0

Die Zusammenstellung läßt ersehen, daß die aus verschiedenen Buttersorten hergestellten Fettsäuren auch eine verschiedene Refraktion zeigen. So schwankt bei den untersuchten Butterproben die Refraktometerzahl der nichtflüchtigen Fettsäuren zwischen 30,8 und 33,4, die Refraktionsdifferenz zwischen 10,8 und 12,6. Beim Cocosfett liegt die Refraktometerzahl der Fettsäuren bei 17,0 bezw. 17,8, während die Differenz 18,5 bew. 18,2 beträgt. Daß die Refraktometerzahlen der nichtflüchtigen Fettsäuren der von W. Ludwig und H. Haupt untersuchten Butterproben innerhalb enger Grenzen liegen und sich um 30 bewegen, können wir uns nur dadurch erklären, daß genannte Autoren ausschließlich Butter mit niedriger Refraktion als Untersuchungsmaterial verwendet haben. Bei raffinierten, auf die Analyse eingestellten Fälschungen ist diesem Verfahren zum Nachweise von Cocosfett in Butter keinerlei Bedeutung beizumessen; grobe Verfälschungen lassen sich auch ohnehin mit den bisher uns zu Gebote stehenden Verfahren nachweisen.

Bei den untersuchten Proben Schweineschmalz, Oleomargarin und Premier jus liegt die Refraktion der Fettsäuren um 13,0—13,4 Skalenteile niedriger, als die der Fette selbst; mit einer hohen Refraktometerzahl der Fette geht eine hohe Refraktion der Fettsäuren Hand in Hand. Für den Nachweis einer Verfälschung von Butter mit tierischen Fremdfetten ist die Bestimmung der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren infolge der großen Schwankungen bei den Butterfettsäuren ebenfalls wertlos.

Zur Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren.

Von

Th. Sudendorf.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Dem von W. Ludwig und H. Haupt am Schlusse ihrer Mitteilung über die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter[1]) geäußerten Wunsche, ihre Befunde einer Nachprüfung zu unterziehen, entsprechend, ist seit November vorigen Jahres bei den zur Untersuchung hier eingelieferten Butterproben die oben genannte Konstante häufig festgestellt worden.

Zur Gewinnung der nichtflüchtigen Fettsäuren wurden die Rückstände von der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl direkt im Destillationskolben mit viel Wasser versetzt und durch Abkühlen zum Erstarren gebracht. Nach Entfernung des Glycerin und Schwefelsäure enthaltenden Wassers erfolgte dreimalige Auskochung des Fettsäurekuchens mit je 200 ccm Wasser, worauf derselbe bei etwa 80—90° getrocknet und filtriert wurde. Dieses Verfahren wird von den genannten Verfassern als zweckmäßig bezeichnet und liefert auch nach den hier gemachten Erfahrungen genügend übereinstimmende Werte.

Wenn nun die beiden Autoren zu der Ansicht gelangt sind, daß die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter sich in den engen Grenzen von 29,0—30,2 bei 40° C bewegt, gleichviel welcher Herkunft die Buttersorten sind, so dürften vielleicht folgende Erwägungen zur Erklärung dieser Behauptung führen. Bei der Durchsicht der mitgeteilten Zahlen tritt zunächst der Umstand recht auffällig in die Erscheinung, daß die Refraktionswerte der untersuchten Butterfette an sich sehr niedrig liegen und nur geringe Schwankungen aufweisen. Es muß dies um so mehr auffallen, als den Autoren, nach ihren einleitenden Ausführungen vermutlich auch russische bezw. sibirische Butterproben zur Untersuchung vorgelegen haben. Erfahrungsgemäß weisen diese Butterfette fast durchweg hohe Refraktometerzahlen auf, die verhältnismäßig nur selten unter 43,0 bei 40° C liegen.

An einer anderen Stelle ihrer Veröffentlichung erwähnen die Verfasser, daß die Refraktion des Butterfettes je nach der Jahreszeit zwischen 41,0 und 45,0 bei 40° C schwanken kann, trotzdem ist derartiges Material zur Feststellung der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren von ihnen nicht herangezogen worden. Endlich ist hervorzuheben, daß die in der Arbeit aufgeführte Mischung von zwanzig verschiedenen Buttersorten in dieser Frage nichts mehr und nichts weniger besagt, als eine Probe einer einzigen dieser Sorten, da in einer solchen Mischung die entgegengesetzten Werte ausgeglichen sind, und daß mithin die fragliche Konstante nur bei vier verschiedenen Butterfetten ermittelt worden ist. Unter solchen Umständen kann man sich des Eindruckes nicht erwehren, daß für die von den Autoren aufgestellte Behauptung kaum hinreichendes Beweismaterial beigebracht worden ist.

Die Refraktion der im hiesigen In- und Auslandsverkehr angetroffenen Buttersorten bewegte sich, wie nachstehende Tabelle zeigt, bei 40° C zwischen 40,1 und und 46,3, während die Refraktion der zugehörigen nichtflüchtigen Fettsäuren bei derselben Temperatur zwischen 28,7 und 34,9 schwankte.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 521—523.

Tabelle I.

Butterfette.

I. Ausländische Butter.

No.	Art der Butter	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion bei 40° des Butterfettes	Refraktion bei 40° der nichtflüchtigen Fettsäuren	Refraktions-Unterschied	Bemerkungen
1	Russische bezw. sibirische Butter	25,08	—	44,7	32,9	11,8	—
2		25,08	—	44,4	33,4	11,0	—
3		25,14	—	44,2	32,8	11,4	—
4		25,63	—	44,1	33,2	10,9	—
5		25,08	—	44,1	32,6	11,5	—
6		22,55	220,6	44,1	32,3	11,8	—
7		27,06	—	43,9	33,0	10,9	—
8		26,18	—	43,8	32,6	11,2	—
9		24,91	224,1	43,7	32,2	11,5	—
10		25,52	225,7	43,6	32,8	10,8	—
11		27,50	—	43,2	32,7	10,5	—
12		26,18	224,7	42,9	32,1	10,8	—
13	Holländische Butter	27,50	225,4	45,1	34,4	10,7	—
14		27,65	227,5	43,8	32,8	11,0	—
15	Dänische Butter	27,94	—	43,2	31,8	11,4	—
16		28,16	—	43,2	32,0	11,2	—
17		29,37	—	41,9	30,9	11,0	—
18	Finnische Butter	28,35	—	42,0	30,9	11,1	—
19		30,91	—	40,3	29,4	10,9	—

II. Inländische Butter.

No.	Art der Butter	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion bei 40° des Butterfettes	Refraktion bei 40° der nichtflüchtigen Fettsäuren	Refraktions-Unterschied	Bemerkungen
20	Holsteinische Molkereibutter	22,55	218,4	46,3	34,4	11,9	Herbstbutter (No. 20–26)
21		22,82	—	46,2	34,4	11,8	
22		23,15	219,9	46,0	34,2	11,8	
23		22,71	—	46,0	34,2	11,8	
24		23,54	220,5	45,4	33,5	11,9	
25		23,59	220,2	45,3	33,6	11,7	
26		26,40	226,2	45,0	33,5	11,5	
27		29,15	—	43,2	32,0	11,2	—
28		29,70	—	43,0	31,6	11,4	—
29		29,59	—	43,0	31,6	11,4	—
30		29,59	—	43,0	31,1	11,9	—
31		29,04	—	42,9	31,2	11,7	—
32		30,14	—	42,5	31,1	11,4	—
33		30,03	—	42,4	31,1	11,3	—
34		29,26	—	42,3	30,5	11,8	—
35		29,92	—	42,1	31,1	11,0	—
36		28,95	233,1	41,0	29,6	11,4	Stallprobe zu No. 37–41
37		28,93	233,5	40,5	29,1	11,4	Fütterung mit Rüben, Cocosnuß- und Palmkernkuchen (No. 37–41)
38		28,49	235,3	40,1	28,8	11,3	
39		28,49	235,6	40,1	28,8	11,3	
40		28,49	235,4	40,1	28,8	11,3	
41		28,38	235,5	40,1	28,7	11,4	

No.	Art der Butter	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion bei 40° des Butterfettes	Refraktion bei 40° der nichtflüchtigen Fettsäuren	Refraktions-Unterschied	Bemerkungen
42	Unbekannter Herkunft	24,75	—	46,0	34,1	11,9	—
43		24,20	220,4	46,0	34,9	11,1	—
44		25,41	—	43,8	32,0	11,8	—
45		24,75	224,2	43,6	32,1	11,5	—
46		28,93	—	43,1	32,0	11,1	—
47		28,82	—	43,1	32,0	11,1	—
48		28,05	—	42,8	31,7	11,1	—
49		27,72	—	42,7	31,0	11,7	—
50		28,16	—	42,6	31,0	11,6	—
51		32,78	—	42,3	31,6	10,7	—
52		29,70	—	42,2	31,0	11,2	—
53		29,92	—	42,0	30,8	11,2	—
54		31,02	—	41,4	30,6	10,8	—
55		30,14	—	40,6	29,8	10,8	—
56		29,92	234,8	40,2	29,0	11,2	—
			Mittel	43,1	31,8	11,3	
			Schwankungen	40,1—46,3	28,7—34,9	10,5—11,9	

Von einer engeren Begrenzung der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren gegenüber der des Butterfettes selbst kann auf Grund dieser Befunde nicht die Rede sein. Vielmehr steht die erstere zur letzteren in einem gleichmäßig korrespondierenden Verhältnis. Dagegen scheint der Unterschied zwischen beiden genannten Refraktionen ein konstanter Wert zu sein, der nur verhältnismäßig geringen Schwankungen unterliegt, eine Beobachtung, die unabhängig von dieser Arbeit bereits von R. K. Dons[1]) gemacht und veröffentlicht worden ist.

Daß im Handel auch Cocosfette vorkommen, deren Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren nicht die von W. Ludwig und H. Haupt genannten Grenzen von 16,1 und 16,5 innehält, beweisen die Untersuchungsergebnisse einiger hier am Platze in Tafelform gangbarer Marken, die in nachstehender Tabelle mit aufgezeichnet sind:

Tabelle II.

Cocosfette, Schweinefette und Rindsfette.

I. Cocosfette.

No	Art des Fettes	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktion bei 40° des Fettes	Refraktion bei 40° der nichtflüchtigen Fettsäuren	Refraktions-Unterschied
1	Cocosfett in Tafeln . .	—	257,9	7,66	35,3	19,8	15,5
2	„ „ „ . .	6,49	258,8	9,23	35,1	19,6	15,5
3	„ „ „ . .	6,27	257,0	8,26	35,0	19,4	15,6
4	„ „ „ . .	6,40	258,8	8,02	35,0	18,8	16,2

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 257—261.

II. Schweinefette.

No.	Art des Fettes	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktion bei 40°		Refraktions-Unterschied
					des Fettes	der nichtflüchtigen Fettsäuren	
1	Amerikanisches Schmalz	—	195,1	67,85	51,2	38,1	13,1
2	„ „	—	195,5	67,85	51,1	38,0	13,1
3	„ „	—	—	64,71	51,1	37,6	13,5
4	Dänisches Schmalz . .	—	—	49,26	48,1	34,6	13,5
5	„ „ . .	—	—	47,46	47,4	34,2	13,2
6	Sibirisches Schmalz . .	—	195,1	68,66	51,0	37,5	13,5

III. Rindsfette.

No.	Art des Fettes	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	des Fettes	der nichtflüchtigen Fettsäuren	Refraktions-Unterschied
1	Oleomargarin (Nord-Amerika)	—	—	47,98	48,0	34,8	13,2
1	Premier jus (England) .	—	—	39,74	46,9	33,4	13,5

Nach diesen Feststellungen mußte die Brauchbarkeit der Refraktion der nichtflüchtigen Butterfettsäuren für den Nachweis von Fremdfetten, insbesondere von Cocosfett, von vorneherein als äußerst fraglich erscheinen, und in der Tat genügten nur wenige Versuche, um ihre Belanglosigkeit in dieser Hinsicht darzutun. Als Ausgangsmaterial wurden absichtlich Butterfette mit hoher Refraktometerzahl gewählt, die aber keineswegs hier in Nordwestdeutschland zu den Seltenheiten gehören, sondern bekanntermaßen zur Herbstzeit regelmäßig beobachtet werden. Wie die unten folgende Tabelle III zeigt, liegt die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren eines Butterfettes mit 10 % Cocosfettzusatz unter Umständen noch weit über der von W. Ludwig und H. Haupt für normale Butter aufgestellten Höchstgrenze. Selbst bei Zusätzen von 20 % Cocosfett erreicht die Erniedrigung des refraktometrischen Wertes der nichtflüchtigen Fettsäuren die von den Verfassern für normale Butter angegebene untere Grenze bei weitem nicht. Man ist also mit Hilfe dieses Verfahrens nicht nur nicht imstande, noch 10 % Cocosfett in Butter nachzuweisen, sondern es versagt unter Umständen sogar noch vollkommen, wenn eine Fälschung mit 20 % vorliegt.

Tabelle III.

Butterfette mit Fremdfetten.

I. Butterfett mit Cocosfett.

No.	Art des Fettes	Refraktion bei 40°		Refraktions-Unterschied
		des Fettes	der nichtflüchtigen Fettsäuren	
1	Butterfett I	45,0	—	—
2	Dasselbe mit 10 % Cocosfett	44,0	32,1	11,9
3	Butterfett II	44,5	—	—
4	Dasselbe mit 20 % Cocosfett	42,3	30,1	12,2
5	Butterfett III	44,2	—	—
6	Dasselbe mit 20 % Cocosfett	42,1	30,0	12,1
7	Butterfett IV	44,0	—	—
8	Dasselbe mit 20 % Cocosfett	42,0	29,9	12,1

II. Butterfett mit Schweinefett.

No.	Art des Fettes	Refraktion bei 40°		Refraktions-Unterschied
		des Fettes	der nichtflüchtigen Fettsäuren	
1	Butterfett V	43,0	—	—
2	Schweinefett I	50,2	—	—
3	Butterfett V mit 20 % Schweinefett I . . .	44,2	32,5	11,7
4	Butterfett V mit 30 % Schweinefett I . . .	45,0	33,0	12,0

Andererseits sei für die Möglichkeit, auf Grund einer niedrigen Refraktometerzahl der nichtflüchtigen Fettsäuren eine abnorm zusammengesetzte Butter des Cocosfettzusatzes zu verdächtigen, auf die Fälle No. 37—41 der Tabelle I hingewiesen. Daß es sich hier nicht um eine Fälschung handelte, dafür konnte in erster Linie der Beweis durch die Bömer'sche Phytosterinacetatprobe erbracht werden, deren negatives Ergebnis durch die Untersuchung der Stallprobe vollkommene Bestätigung fand. Nach den an Ort und Stelle angestellten Erhebungen war die abnorme Zusammensetzung der fraglichen Butter lediglich auf Verfütterung von Rüben, Cocosnuß- und Palmkernkuchen zurückzuführen.[1])

Analog den nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter verhalten sich, wie aus obenstehender Zusammenstellung für Cocosfett, Schweinefett und Rindsfett ersichtlich ist, auch die anderer tierischer Fette, deren Verwendung als Fälschungsmittel nicht gerade selten ist. Mit der Erhöhung der Refraktion dieser Fette hält die der entsprechenden nichtflüchtigen Fettsäuren gleichmäßig Schritt. Auch hier wiederholt sich die Erscheinung, daß der Unterschied der beiden Refraktionswerte eine ziemlich beständige Zahl ist. Der Nachweis dieser Fette in Butter gestaltet sich noch ungünstiger, als der des Cocosfettes, da die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter durch Zusatz von solchen tierischen Fetten in noch geringerem Maße erhöht wird, als sie durch einen solchen von Cocosfett erniedrigt wird, wie die in der Tabelle III aufgeführten beiden Versuche deutlich erkennen lassen.

Aus Gesagtem geht zur Genüge hervor, daß die Beweiskraft der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren für das Vorliegen von Verfälschungen von W. Ludwig und H. Haupt weit überschätzt worden ist. Ihr Wert liegt lediglich genau wie derjenige der Refraktion des Fettes selbst auf dem Gebiete der vorläufigen Orientierung. Dabei läßt die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren, deren notwendige Reinigung eine gewisse Zeit und Arbeit erfordert, nur das erkennen, was man bereits aus der direkten Refraktion des Butterfettes zu entnehmen vermag.

[1]) Vergl. die neueren Arbeiten von M. Siegfeld (diese Zeitschrift 1907, **13**, 514—524) und von C. Amberger (diese Zeitschrift 1907, **13**, 614—621).

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

H. N. Morse und **C. W. Gray**: Ein elektrisches Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Wasserstoff, Kohlenstoff und

Schwefel in organischen Stoffen. (Amer. Chem. Journ. 1906, **35**, 451—458.) — Zunächst weisen die Verff. darauf hin, daß das von Carrasco (Atti R. Acad. dei Lincei Roma, [5] **14**, II, 613) am 3. Dezember 1905 veröffentlichte Verfahren zur Elementaranalyse auf elektrischem Wege von ihnen im wesentlichen, nachdem es über ein Jahr lang ausprobiert worden war, bereits am 1. Juni 1905 mitgeteilt wurde (Amer. Chem. Journ. 1905, **33**, 591.) — Der Apparat der Verff. (Fig. 2) besteht aus einer an beiden Enden offenen dünnwandigen Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase von 600 mm Länge und etwa 20 mm Weite. Der Kautschukpfropfen an dem einen Ende trägt ein 300 mm langes und 6 mm dickes Porzellanrohr E und das Auslaßrohr L. An dem freien Ende des Porzellanrohres ist ein Arm des T-Rohres D mittels Gummischlauches befestigt, dessen anderer Arm mit einem Stopfen verschlossen ist, der einen Platindraht trägt. Der letztere führt weiter durch das ganze Porzellanrohr und ist über dessen Außenfläche in Spiralen zurückgeführt, um dann durch den Kautschukstopfen wieder aus dem Glasrohre auszutreten. Im übrigen ist die Zusammenstellung des Apparates aus der Fig. 2 ersichtlich. Vor und hinter dem Schiffchen K befinden sich Asbestpfropfen J. Das freie Ende des Porzellanrohres wird in der Glasröhre mit Hilfe einer exzentrisch durchbohrten Platinscheibe M festgehalten. Der am vorderen Ende des Verbrennungsrohres befindliche Apparat ABC hat die Bestimmung, die Absorption der Oxyde des Stickstoffs zu vollenden, die zum Teil schon durch das Peroxyd in F zurückgehalten werden. Er besteht aus dem etwa 300 mm langen graphitierten Porzellanrohr B, welches elektrisch erhitzt wird,

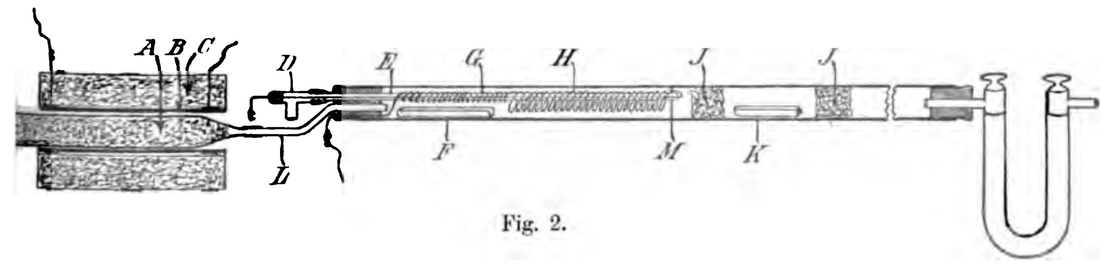


Fig. 2.

ferner aus der Asbestumhüllung C und dem Glasrohr A, welches mit Asbest und Bleisuperoxyd gefüllt ist. Das Rohr A ist am einen Ende mit dem Verbrennungsrohr, am anderen mit dem gebräuchlichen Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure verbunden. Die Graphitierung des Porzellanrohres geschieht nach dem Verfahren von Morse und Frazer (Amer. Chem. Journ. 1904, **32**, 93). Das im Rohr A befindliche Gemisch von Asbest und Bleisuperoxyd (dieses wird vorher auf 300° erhitzt) genügt für eine große Anzahl von Analysen. Um eine vollständige Absorption der Stickstoffoxyde zu erreichen, muß das Rohr A auf 175° gehalten werden; durch Vorversuche ist die dazu notwendige Menge Strom zu ermitteln. Das zur Absorption der Oxyde des Schwefels dienende Bleisuperoxyd wird nach dem Verfahren von Dennstedt in größter Reinheit dargestellt. Durch Erhitzen gewogener Mengen des Bleisuperoxyds im Stickstoffstrome bis zur Gewichtskonstanz wird die einem bestimmten Gewichte entsprechende Menge Bleioxyd ein für allemal ermittelt. — Die Analyse selbst wird in folgender Weise ausgeführt: Das Schiffchen mit der abgewogenen Menge Bleisuperoxyd wird bei F, dasjenige mit der zu verbrennenden Substanz bei K eingesetzt. Die beiden Stromkreise — durch den Verbrennungsapparat und durch ABC — werden durch regulierbare Rheostaten geschlossen, und trockene Luft durch den Apparat geleitet. Der zur Erhitzung von ABC dienende Strom wird schnell bis auf 175° gebracht, der den Verbrennungsapparat durchstreifende wird vorsichtiger reguliert, besonders wenn die Gefahr besteht, daß die Substanz in K durch indirekte Erhitzung verflüchtigt wird. Nach dem Austrocknen des Apparates schließt man die

Absorptionsgefäße an, läßt den trockenen Luftstrom weiter durchstreichen, und bei D Sauerstoff eintreten; dann erhitzt man die Substanz bei K und den Asbestpfropf J vor dem Schiffchen mit einem Brenner. Der Luft- und Sauerstoffstrom sowie die Erhitzung werden nach Ermessen reguliert. Wenn wegen allzu leichter Flüchtigkeit der Substanz eine Explosion zu befürchten ist, wird die eingeleitete Luft durch Einfügen einer Kupfernetzspirale hinter dem letzten Asbestpfropfen ihres Sauerstoffes beraubt oder an Stelle von Luft Stickstoff eingeleitet. Der Platindraht wird während der Verbrennung auf mäßiger Rotglut gehalten. Nach Beendigung der Verbrennung und vor Mäßigung des Stromes im Platindraht muß der erhitzte Teil des Rohres angerußt werden, um sein Zerspringen zu vermeiden. Nach der Verbrennung besteht der Inhalt des Schiffchens aus einem Gemisch von Bleisuperoxyd, Bleisulfat und — bei stickstoffhaltigen Substanzen — einer geringen Menge Bleinitrat. Da die angewandte Menge Bleioxyd bekannt ist, so kann man den Gehalt an Schwefel (als SO_3 berechnet) finden, indem man den Inhalt des Schiffchens F durch Erhitzen im Stickstoffstrome in einem schwer schmelzbaren Glasrohre zu Bleioxyd reduziert und den Rückstand wägt. Die Differenz zwischen der angewandten und gefundenen Menge Bleioxyd entspricht der vorhandenen Menge Schwefel als SO_3. Die Beendigung der Reduktion der Nitrate ist am Aufhören der Entwickelung rotbrauner Dämpfe kenntlich, die der Reduktion des Bleisuperoxyds am Verschwinden der braunen und roten Farbe der Substanz. Immerhin muß der Rückstand nach der ersten Wägung nochmals im Stickstoffstrome erhitzt werden, um Gewichtskonstanz festzustellen. Die mitgeteilten Beleganalysen über den Befund von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel in Sulfonal, Phenylthioharnstoff, Phenylthiosemicarbacid und Parasulfaminbenzoesäure zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. *C. A. Neufeld.*

E. Lepère: Über direkte und indirekte Extraktbestimmung. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1906, **12**, 1—10.) — Verf. empfiehlt die Anwendung der direkten gewichtsanalytischen Extraktbestimmung in Fruchtsäften u. s. w., der eine völlig hinreichende Genauigkeit zukomme, ohne indes die Bedeutung des Additions-Verfahrens nach Farnsteiner (**Z.** 1904, **8**, 593) unterschätzen zu wollen. Letzteres müsse vielmehr als das zurzeit zuverlässigste und genaueste von allen in Betracht kommenden indirekten Verfahren gelten. Bei der Untersuchung des Citronensaftes, wo die Bedingungen für die Anwendung beider Verfahren gleich günstig liegen, sollten beide zur gegenseitigen Kontrolle herangezogen werden. Unter anderen Verhältnissen, besonders bei hohem Zucker- und niedrigem Säuregehalt, wenn die Säure nicht mehr zur völligen Inversion des Zuckers ausreicht, wie z. B. wahrscheinlich beim Orangensaft, werden die Ergebnisse der direkten Extraktbestimmung ungenauer ausfallen. Das Additionsverfahren hat der direkten Extraktbestimmung gegenüber den Vorzug, daß es sich gewissermaßen aus der Gesamtanalyse von selbst ergibt; aus diesem Grunde schon wird man die indirekte Berechnung stets zum Vergleich mit der direkten Bestimmung heranziehen. Unter Umständen kann sie sogar zur Aufdeckung von Fälschungen dienen, die bei der direkten Bestimmung der Beobachtung entgehen könnten. Bei gefälschtem Citronensaft z. B., dessen Extraktrest aus Glycerin besteht, müssen nach beiden Verfahren ganz verschiedene Werte für den Extrakrest erhalten werden und die auffallende Abweichung wird Veranlassung sein, den betreffenden Saft eingehender zu untersuchen. Bei Fruchtsäften mit beträchtlichem Gehalt an flüchtigen Säuren ist zu berücksichtigen, daß der Gesamtsäuregehalt nicht als im Extrakt vorhanden angenommen werden darf. Beim Himbeersaft z. B. kann unter Umständen nahezu die Hälfte der Gesamtsäure aus flüchtigen Säuren bestehen. Das Additionsverfahren ist, weil es die Gewichtsanalyse zur Grundlage hat, im allgemeinen mit den gleichen Fehlern behaftet wie diese. Im besonderen könnte dann noch die Berechnung des Wertes für Mineralstoffe und gebundene Citronensäure einen Fehler

in sich schließen. Außerdem wird bezüglich des Additionsverfahrens noch darauf hingewiesen, daß bei sonstiger Verwendung experimentell festgestellter Faktoren für die Berechnung des totalen Extraktrestes, dessen Zusammensetzung doch unbekannt ist, wieder die auf ihre Zuverlässigkeit noch nicht geprüfte Zuckertabelle zur Anwendung kommt. *C. Mai.*

P. Haas: Das Vorkommen von Methan in den Zersetzungsprodukten gewisser stickstoffhaltiger Substanzen als Fehlerquelle bei der Stickstoffbestimmung nach der absoluten Methode. (Journ. Chem. Soc. London 1906, **89**, 570—578; Proc. Chem. Soc. 1906, **22**, 81—82.) — Im Verlauf der Untersuchung gewisser stickstoffhaltiger, bereits an anderer Stelle vom Verf. beschriebener Basen, (vergl. Journ. Chem. Soc. London, 1906, **89**, 187 und 387), welche sich sämtlich von einer der drei Formeln

I. $C.Me_2$ — HC, CH_2 — $HO.C$, $C.NHR$ — CH

II. $C.Me_2$ — H_2C, CH_2 — $RN.C$, $C.NHR$ — CH

III. CMe_2 — HC, CH_2 — $HO.C$, $C.NH.C_6H_4.NH.C$ — CH ; CMe_2 — H_2C, CH — $C.OH$ — CH

ableiten, zeigte sich, daß bei der Bestimmung des Stickstoffes durch Verbrennung im Rohr mittels Kupferoxydes Zahlen erhalten wurden, die die berechneten Werte um 2—5 % überstiegen. Eine Untersuchung des im Nitrometer aufgefangenen Gases ergab, daß diese Unstimmigkeit auf einen Gehalt desselben an Methan zurückzuführen war. — Merkwürdigerweise zeigte sich diese Erscheinung bei der Analyse der Chlorhydrate jener Basen nicht. Ein ganz analoger Fall wurde bereits von Dunstan und Carr (Proc. Chem. Soc. 1896, **12**, 48) beobachtet; dieselben stellten auch fest, daß die Gegenwart von Halogen die Bildung von Methan verhinderte und daß es möglich war, genau stimmende Analysen zu erhalten, wenn man die Substanz mit Kupferchlorür vermischte. — Auf Grund dieser Tatsache und der weiteren Beobachtung, daß Methan durch Bleichromat kräftiger oxydiert wird als durch Kupferoxyd, führte Verf. eine ganze Reihe von Analysen in der Weise aus, daß er das Kupferoxyd im Verbrennungsrohr durch Bleichromat ersetzte und die Substanz vor ihrer Mischung mit pulverigem Kupferoxyd zunächst mit der drei- bis vierfachen Menge frisch gefällten und gewaschenen Kupferchlorürs vermengte. Bei Anwendung dieser Methode zeigte sich das Gas im Nitrometer als vollkommen frei von Methan und die Ergebnisse der Analysen waren dementsprechend vollkommen befriedigend. — Um festzustellen, ob der Einfluß des Kupferchlorürs auf eine destruktive Wirkung desselben oder auf die Entstehung von kein Methan bildenden Verbindungen zurückzuführen sei, wurde Methan durch rotglühende mit Kohlensäure gefüllte Rohre geleitet, die einerseits reines Kupferoxyd und andererseits ein Gemenge aus Kupferoxyd und Kupferchlorür enthielten. Hierbei wurde gefunden, daß im ersten Fall 43 % des Gases unverbrannt übergingen, während im zweiten Fall eine vollkommene Verbrennung erzielt wurde, was darauf hinweist, daß das Kupferchlorür einen zersetzenden Einfluß auf das Methan ausübt. — Die Ursache der Bildung des Methans bei der Verbrennung der Basen ist vermutlich auf den hydroaromatischen Komplex und zwar auf die Bindung zweier Methylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom zurückzuführen, zumal da die Verbindungen vom Typus der Formel III, die zwei solcher Komplexe enthalten, nach den Untersuchungen des Verf. die größten Mengen Methan ergeben. *A. Oelker.*

W. D. Bigelow und **F. C. Cook:** Die Trennung von Proteosen und Peptonen von den einfacheren Amidokörpern. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, **28**, 1485—1499.) — Für die Trennung der Proteosen und Peptone von den

einfacheren Amidokörpern hat sich bisher das von Schjerning (U. S. Dept. Agr. Bur. of Chem. Bull. 90) angegebene Verfahren am besten bewährt, welches auf der Ausfällung mittels einer Tannin-Salzlösung beruht. Freilich fanden Verff., daß schon geringe Änderungen der Versuchsbedingungen die Resultate merklich beeinflussen; sie haben daher versucht, durch Aufstellung anderer Versuchsbedingungen zu gleichmäßig richtigen Ergebnissen zu gelangen. Verff. geben eine ausführliche Beschreibung ihrer Versuche zur Ermittelung dieser Bedingungen; sie fanden dabei u. a. daß bei niedrigerer Temperatur höhere Werte erhalten werden, und daß bei Zimmerwärme mehr Stickstoffverbindungen ausgefällt werden, als bei 40°. Sie gelangten schließlich dazu, daß durch Erhöhung des Tannin- und des Salzgehaltes in dem zur Ausfällung dienenden Reagens weit bessere und genauere Ergebnisse erhalten werden, als nach dem ursprünglichen Schjerning'schen Verfahren. Es sei noch bemerkt, daß auch die konzentriertere Tannin-Salzlösung wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit kühl aufgehoben werden muß und nur wenige Tage alt sein darf. Zur Ausführung der Bestimmung verfahren Verff. folgendermaßen: Von Fleischpulvern wird 1 g, von pastenartigen Produkten 2 g, von flüssigen oder halbflüssigen Extrakten 10—20 ccm in einen 100 ccm-Kolben gebracht, wobei die ersteren in etwa 20 ccm Wasser gelöst werden. Dann gibt man 50 ccm einer 30 g Chlornatrium in 100 ccm enthaltenden Salzlösung hinzu, schüttelt durch und kühlt auf etwa 12° ab, worauf 30 ccm einer 24%-igen Tanninlösung von 12° C zugefügt werden. Man füllt jetzt auf 100 ccm auf, schüttelt und läßt das Gemisch über Nacht im Eisschrank stehen. Dann filtriert man 50 ccm ab und bestimmt hierin den Stickstoff. Ebenso macht man eine Stickstoffbestimmung in einem aliquoten Teile des Filtrats eines mit den Reagentien allein angestellten blinden Versuches. Den in den 50 ccm gefundenen Stickstoffgehalt multipliziert man mit 2, bringt die durch den blinden Versuch ermittelte Korrektur an und erhält so den als Ammoniak und in den Fleischbasen vorhandenen Stickstoff, mit Ausnahme desjenigen, der sich in dem durch das Tannin-Salz-Reagens ausgefällten Kreatin befindet. Bei der Untersuchung von Präparaten, die unlösliche oder koagulierte Proteine enthalten, werden 20 ccm des Filtrates angewandt. Der so durch das Tannin-Salz-Reagens gefällte, aus der Differenz berechnete Stickstoff besteht aus den in der Form von Proteosen und Peptonen vorhandenen Stickstoff-Verbindungen. Den Pepton-Stickstoff erhält man durch Abzug des durch Ausfällung mit Zinksulfat erhaltenen Proteosen-Stickstoffs von der Gesamtmenge des durch das Tannin-Salz-Reagens gefundenen. — Den durch Ausfällung eines Teiles des Kreatins verursachten Fehler kann man korrigieren, indem man das Kreatin vor der Ausfällung mit dem Tannin-Salz-Reagens und das in dem Filtrate nach der Fällung befindliche Kreatin bestimmt. Diese Bestimmung wird nach der Methode von Folin ausgeführt, wozu das Kreatin vorher durch Salzsäure in Kreatinin übergeführt werden muß. Man verfährt also folgendermaßen: 40—50 ccm des Tannin-Salz-Filtrates werden auf dem Wasserbade mit Salzsäure erwärmt; hierauf gibt man 5 ccm 10%-ige Chlorbaryumlösung zu und macht mit Natronlauge alkalisch. Man schüttelt durch, filtriert und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus. Aus dem Filtrat, welches jetzt praktisch tanninfrei ist, entfernt man das überschüssige Baryum mit Schwefelsäure, filtriert und wäscht aus, worauf in dem Filtrat das Kreatin in der üblichen Weise bestimmt wird. Um den erhaltenen Wert wird die vorher ermittelte Menge der Peptone korrigiert. Es ist natürlich auch notwendig, den Ammoniakgehalt der ursprünglichen Probe zu bestimmen und beim ermittelten Peptongehalt eine entsprechende Korrektur anzubringen. *C. A. Neufeld.*

L. M. Tolman und **W. B. Smith:** Refraktometrische Zuckerbestimmung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, **28**, 1476—1482.) — Der Brechungsindex kann geradeso wie das spezifische Gewicht zur Bestimmung des Zuckergehaltes in Lösungen dienen. Der Brechungsindex von Lösungen löslicher Kohlenhydrate steigt

regelmäßig mit der Konzentration. Stolle (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1901, [NF] **38**, 335 und 469) hat für das Pulfrich'sche Refraktometer nachgewiesen, daß Saccharose, d-Glykose, Fruktose und Laktose bei gleicher Konzentration in ihren Refraktometerzahlen fast übereinstimmen, und daß das Verhältnis des Brechungsindex zum spezifischen Gewichte, nach der Lorenz'schen Formel berechnet, eine Konstante, 0,206, ist, daß also die Bestimmung des Brechungsindex zu denselben Ergebnissen führt wie diejenige des spezifischen Gewichtes. Verff. haben dieselben Untersuchungen mit dem Abbé'schen Refraktometer ausgeführt und zugleich auf andere Zuckerarten, Maltose, käufliche Glykose und Dextrin ausgedehnt. Sie gelangen zu dem Schluß, daß das Refraktometer wohl geeignet ist, um den Gehalt von Lösungen an löslichen Kohlenhydraten zu bestimmen, und zwar unter denselben Bedingungen, bei denen das spezifische Gewicht zu dieser Bestimmung dient; die Ergebnisse sind bei beiden Methoden gleich. Die Ermittelung des Brechungindex ist inbezug auf Schnelligkeit und Leichtigkeit der Ausführung und geringe Menge des Untersuchungsmaterials der Bestimmung des spezifischen Gewichtes überlegen. Jedenfalls ist in Fällen, bei denen es auf Schnelligkeit und nur annähernde Genauigkeit ankommt, der Gebrauch des Refraktometers vorzuziehen. Das Butter-Refraktometer ist hier nicht verwendbar, weil an ihm Lösungen mit weniger als 50% Zucker nicht abgelesen werden können.

C. A. Neufeld.

A. L. Sullivan und **C. A. Crampton:** Krystallinisches Calciumtartrat als empfindlicher Nachweis von Weinsäure und Tartraten. (Amer. Chem. Journ. 1906, **36**, 419—426.) — Das Verfahren beruht auf der Bildung eines beim Stehen krystallinisch werdenden Niederschlages von Calciumtartrat bei der Behandlung von gelösten Tartraten mit Chlorcalcium. Die zu prüfende Lösung muß auf ein möglichst geringes Volumen eingeengt werden. Wenn es sich um Fruchtsäfte, Wein oder Obstwein handelt, oder wenn der Gehalt an Weinsäure voraussichtlich sehr gering ist, werden 150—200 ccm auf 50 ccm eingedampft; dabei soll die Lösung nach der Einengung nicht mehr als 30% Trockensubstanz enthalten. Bei Fruchtsirupen mit höherem Gehalt an letzterer werden zweckmäßig die organischen Säuren mit basischem Bleiacetat ausgefällt, und nach der Zerlegung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff die die Säuren enthaltende konzentrierte Lösung verwendet. Die so vorbereitete, abgekühlte Lösung wird mit Kalilauge leicht alkalisch gemacht, dann gibt man einige Tropfen einer 20%-igen Kaliumacetatlösung hinzu, säuert mit Essigsäure an und versetzt mit etwa 10 ccm einer 30—40%-igen Chlorcalciumlösung, worauf man 1—2 Minuten lang energisch umrührt. Nach 12—15-stündigem Stehen bei Zimmerwärme dekantiert man; am Boden des Gefäßes finden sich, entsprechend der Menge der vorhandenen Weinsäure, Krystalle von Calciumtartrat in verschiedener Größe; sie zeigen eine charakteristische Form von rhombischen Prismen oder Pyramiden. Wie die Versuche der Verff. ergeben, liefert keine organische Säure mit Chlorcalcium Krystalle von ähnlicher Form, so daß das Auftreten der letzteren ein sicherer Beweis für die Anwesenheit von Tartraten ist. Citronensäure und Oxalsäure geben mit Chlorcalcium einen Niederschlag; Äpfelsäure liefert bei Gegenwart von Weinsäure Krystalle in Form von Platten und Nadeln. Um in einem Niederschlage, der die erwähnten charakteristischen Krystalle von Calciumtartrat nicht enthält, die Gegenwart von Weinsäure nachzuweisen, wäscht man ihn mit 50%-igem Alkohol und löst ihn in etwas Salpetersäure. Dann fällt man das Calcium durch Natriumcarbonat, fügt zum Filtrate Ammoniak und einen Krystall von Silbernitrat und erwärmt im Reagensglase. Bei Gegenwart von Weinsäure tritt ein Silberspiegel auf. Die Gegenwart von Alaun wie auch ein Überschuß an Mineralsäuren verhindert die Reaktion, indem die Ausfällung des Calciumtartrates unterbleibt. Das Verfahren soll besonders anwendbar und zuverlässig sein zum Nachweise von Weinsäure in Wein, Obstwein, Fruchtsäften und dergl.

C. A. Neufeld.

L. Rosenthaler und **F. Türk:** Über die adsorbierenden Eigenschaften verschiedener Kohlensorten. (Arch. d. Pharm. 1907, **244**, 517—534.) — Es ist bekannt, daß die zum Entfärben und Reinigen von Chemikalien benutzten Kohlen außer den Farbstoffen noch andere Stoffe adsorbieren. Genaue Angaben über die Größe der Adsorption haben die Verff. für eine Reihe von wichtigen organischen Körpern ermittelt. Als Typen dieser letzteren sind Codein, Coffein, Salicin, Pikrotoxin, Gallusgerbsäure, Gallussäure, Oxalsäure, oxalsaures Kalium, Indigo und Glykose gewählt. Inbezug auf das Adsorptionsvermögen zerfallen die benutzten Kohlensorten in zwei Gruppen: in eine stark adsorbierende (Tier-, Fleisch- und Pflanzenblutkohle) und in eine wenig oder gar nicht adsorbierende (Blut-, Linden- und Schwammkohle). Die größte Adsorption zeigt Tierkohle, etwas weniger die Fleischkohle, und bedeutend weniger die Pflanzenblutkohle. Die Adsorption für ein und dieselbe Kohle ist vom Lösungsmittel des zu adsorbierenden Körpers abhängig; sie ist am stärksten für wässerige Lösung, geringer für Weingeist, Methylalkohol, Essigäther, Aceton, am geringsten für Chloroform. Die zwei zuvor genannten Faktoren begünstigen die Geschwindigkeit der Adsorption; die Temperatur ist dabei von geringem Einfluß. Aus konzentrierten Lösungen wird verhältnismäßig weniger als aus verdünnten adsorbiert. Versucht man die adsorbierten Substanzen wieder in Lösung zu bringen, so wirken die Umstände, welche die Adsorption begünstigen, hindernd. Das Entfärbungsvermögen der Kohlen ist abhängig von ihrem Adsorptionsvermögen. Bei Anwendung von Kohle zum Entfärben sind daher folgende Punkte zu beachten: Die Kohle muß vor dem Gebrauche gereinigt werden, entweder durch wiederholtes Auskochen mit dem fraglichen Lösungsmittel oder durch Ausglühen und Auswaschen mit Säuren und Wasser. Kohle darf nur in geringen Mengen angewendet werden. Zur Entfärbung ist ein Erwärmen nicht notwendig; es genügt mehrstündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Wässerige Lösungen vermeidet man möglichst, weil sonst die Verluste am größten sind. Die Lösung selbst soll möglichst konzentriert sein. Leicht oxydierbare Stoffe entfärbt man nicht mit Tierkohle. Tier- und Fleischkohlen können zur einfachen Coffeinbestimmmung verwendet werden. Bei quantitativen Bestimmungen, z. B. von Zucker in Wein und anderen Lösungsmitteln, soll nur dann mit Kohle entfärbt werden, wenn nachgewiesen ist, daß unter den Versuchsbedingungen eine Adsorption der zu bestimmenden Substanz nicht stattfindet (vergl. **Z.** 1907, **13**, 143). *P. Buttenberg.*

A. Mouneyrat: Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Eisenmengen. (Compt. rend. 1906, **142**, 1049—1051.) — Wenn man zu einer sehr verdünnten (1 : 800000) Lösung eines Eisensalzes einen Überschuß von Alkali setzt, so entsteht kein Niederschlag; leitet man nun zehn bis zwölf Minuten lang Schwefelwasserstoff ein, so entsteht eine schöne grüne Färbung der Flüssigkeit. An der Luft wird sie schnell gelb, in gefüllter und gut verschlossener Flasche behält sie lange die grüne Farbe. Das Eisen befindet sich in der Lösung in kolloidalem Zustande. Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Kochsalz, die Mineralsäuren bringen die grüne Farbe zum Verschwinden, während viele organische Stoffe sie verstärken und die Herstellung eisenreicherer grüner Lösungen zulassen. Eiweiß erhöht die Empfindlichkeit der Reaktion bis über 1 : 1000000. Oberhalb dieser Konzentration ist die grüne Färbung kaum zu erkennen; setzt man dann das gleiche Volum 90%-igen Alkohol hinzu, so bildet sich innerhalb 10 bis 12 Stunden ein grüner, fadenförmiger Niederschlag. Andere Metalle geben die Reaktion nicht, nur Kupfer stört und ist vorher durch Schwefelwasserstoff in sauerer Lösung auszufällen und abzufiltrieren. — Die Intensität der Färbung der Eisenlösungen ist in den Konzentrationsgrenzen 1 : 1000 bis 1 : 1000000 ihrem Gehalt an Eisen proportional und erlaubt daher ein kolorimetrisches Bestimmungsverfahren des Eisens. *G. Sonntag.*

J. Th. Bornwater: Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure in Nitraten. (Chem. Weekblad 1906, **3**, 30—31.) — In einen Erlenmeyer-Kolben von 800 ccm bringt man etwa 0,5 g des Salzes, 200 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 50 ccm Kalilauge. Dann fügt man etwa 2,5 g Aluminiumdraht hinzu und verbindet den Kolben mit einem Destillationsapparat wie bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Nun erwärmt man schwach bis zum Auftreten der Gasentwickelung. Hierauf läßt man den Kolben ungefähr eine Stunde stehen und destilliert das Ammoniak ab. *J. G. Maschhaupt.*

William Gabb Smeaton: Ein verbessertes Kolorimeter. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906. **28**, 1434—1435.) — Das Instrument ermöglicht einen genauen Vergleich der Höhen von zwei Flüssigkeitssäulen, die zwischen parallellen Glasplatten eingeschlossen sind. Als Lichtquelle dient ein Welsbach-Brenner. Die Lösungen befinden sich in Glaszylindern von 33 mm innerem Durchmesser und 100 mm Höhe. Das Licht passiert die Lösung in senkrechter Richtung und fällt auf einen ebenen Glasspiegel, von dem es in horizontaler Richtung durch ein Fernrohr geworfen wird. Die nähere Beschreibung und die Abbildung des Apparates müssen im Original nachgesehen werden; ihre Beschreibung würde hier zu weit führen. *C. A. Neufeld.*

Tragbares Universalstativ für die vereinfachte Elementaranalyse. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1045.)

H. Seibert: Aschenbestimmung im elektrisch geheizten Elementaranalysenofen. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 965—966.)

Ernst Pescheck: Eine Abänderung des O. Foerster'schen Fettextraktionsapparates. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1513.)

J. D. van Leeuwen: Ein verbesserter Extraktionsapparat. (Chem. Weekbl. 1906, **3**, 372—373; Chem. Zentrbl. 1906, **3**, 389.)

Napol. Passerini: Eine einfache Abänderung am Soxhlet-Kühler für Extraktoren zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1906, **39**, 33—34; Chem. Zentrbl. 1906, II, 993.)

A. Besson: Sicherheitskühler für Extraktionen mit feuergefährlichen Stoffen. (Collegium 1906, 222—223; Chem. Zentrbl. 1906, II, 993.)

Stein: Eine neue automatische Pipette. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 967.)

K. Buschmann: Wägegläschen für Flüssigkeiten. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1060.)

Forense Chemie.

Kratter: Über Giftwanderung in Leichen und die Möglichkeit des Giftnachweises bei später Enterdigung. (Vierteljschr. gerichtl. Med. und öff. Sanitätsw. 1907, **33**, 119—135.) — Alle der Fäulnis und chemischen Zersetzung widerstehenden organischen und anorganischen Gifte, die im Leben einverleibt wurden, wandern in den Leichen nach den tiefer gelegenen Teilen; die leichtbeweglichen Pflanzengifte rascher als die schwerbeweglichen Mineralgifte. Die postmortale Giftwanderung ist ausser von der Art der Giftbindung, die den Grad der Beweglichkeit bedingt, von dem Gange der Leichenzersetzung abhängig, mit der die Auslaugung der Gifte in gleichem Sinne fortschreitet. Bei späten Ausgrabungen sind daher die tiefstgelegenen Teile der Leichenreste, sowie Kleiderreste der Rücken-

teile, Unterlagen, Sargholz und Graberde unter der Mitte des Bodenbrettes die wichtigsten, noch Erfolg versprechenden Untersuchungsgegenstände. Der Erfolg hängt wesentlich von einer sachkundigen Entnahme der für die chemische Untersuchung bestimmten Teile ab. Unter dieser Voraussetzung ist die Möglichkeit des Nachweises fäulnisbeständiger Gifte fast unbegrenzt, d. h. sie besteht wenigstens für Mineralgifte sicher solange, als überhaupt noch Leichenreste auffindbar sind. Neben der Auswanderung gibt es auch eine Einwanderung von Giften in den Leichnam. Diese mögliche Quelle eines verhängnisvollen Rechtsirrtums ist vom sachkundigen Untersucher unschwer aufzudecken und auszuschalten. — In einem Falle konnte Strychnin in den Überresten einer nach 6 Jahren ausgegrabenen Leiche nachgewiesen werden.

C. Mai.

C. Reichard: Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. (Papaverin). (Pharm. Zentrh. 1907, **48**, 288—290, 313—315 und 334—336.) — Beim Behandeln von Papaverin mit Schwefelsäure tritt nach einigen Augenblicken Violettfärbung auf, die bald wieder verschwindet; bei gelindem Erwärmen treten schwache Gelbfärbungen auf, bei stärkerem Erhitzen bis zum Auftreten von Säuredämpfen wird die Farbe wieder violett und beim Erkalten unbestimmt grau oder gelblichviolett. — Mit 30%-iger Salpetersäure entsteht nach einigen Minuten Gelbfärbung mit rötlicher Randzone um die Papaverinkryställchen, die beim Erwärmen fast schwarz erscheint; beim Stehenlassen verlaufen rötliche Streifen nach dem Rande des Tropfens. — Beim Erwärmen mit 40%-iger Kalilauge bis zur Trockene entsteht Gelbfärbung, die bei stärkerem Erhitzen tiefgelb bis gelbgrün wird, während sich gleichzeitig ein Blütengeruch entwickelt. — Wird etwas Papaverin in die Mitte eines Tropfens konzentrierter Methylaminchlorhydratlösung gebracht und bis zum Entweichen von Dämpfen erhitzt, so tritt in dem weißen Rückstand ein grünlicher Fleck auf. — Beim Erwärmen von Papaverin mit einem Kryställchen Natriumorthoarsenat und Schwefelsäure entsteht fast sofort eine tiefgelbe, dann gelbgrüne, dunkelgrüne und schwarze Färbung. — Beim Befeuchten mit Zinnchlorürlösung entsteht eine schwachgelbliche Färbung, die beim Erwärmen zunimmt; der Trockenrückstand liefert mit Kalilauge erhitzt eine schwärzliche Masse unter Entwickelung eines aromatischen Geruches. — Beim Erhitzen eines Gemenges von Papaverin und Borax oder Borsäure entsteht Gelbfärbung. — Beim starken Erhitzen mit konzentrierter Rhodankaliumlösung wird die anfangs farblose Masse gelb. — Beim Befeuchten eines Gemenges von Papaverin und α-Naphthol mit 25%-iger Salzsäure entsteht gelbe bis grünliche Färbung, die nach 10—15 Minuten wieder verschwindet; beim Erwärmen entsteht die anfängliche Färbung wieder, um ebenfalls wieder zu verschwinden. — Wenn ein Gemenge von Papaverin und metavanadinsaurem Ammonium mit Wasser befeuchtet wird, entsteht beim Eintrocknen ein gelblich gefärbter Rand; auf Zusatz eines Tropfens 30%-iger Essigsäure wird die ganze Trockenmasse tiefgelb, untermengt mit braunroten Stellen. — Ein feinzerriebenes Gemenge von Papaverin und Kaliumferrocyanid färbt sich beim Befeuchten mit Wasser bald bläulichgrau. — Wird ein Gemenge des Alkaloides mit Mercuronitrat mit Schwefelsäure befeuchtet, so tritt allmählich eine bräunlichgelbliche Färbung auf, die nach 24-stündigem Stehen mehr weißgelb wird. *C. Mai.*

Pfeiffer: Erfahrungen mit der Blutdifferenzierungsmethode nach van Itallie. (Vierteljschr. gerichtl. Med. und öff. Sanitätsw. 1907, **33**, 136—143.) — Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen geht hervor, daß das auf der Abspaltung von Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd durch Blut beruhende Verfahren nach van Itallie (**Z.** 1906, **11**, 348) für die forensische Unterscheidung von Menschen- und Tierblut unbrauchbar ist und nicht einmal als orientierende Vorprobe herangezogen werden darf. *C. Mai.*

L. van Itallie: Über Blutkatalasen. (Pharm. Weekblad 1906, **43**, 27 bis 32.) — C. J. Koning hat gefunden, daß Menschenblut in der Verdünnung 1:1000, während einer halben Stunde auf 63° erwärmt, noch immer eine gewisse Menge Katalase enthält, während Rinderblut unter gleichen Umständen keine Katalase mehr enthält. Die Inaktivierung der Blutkatalase durch Erhitzung ist von Senter (Zeitschr. physiol. Chem. 1903, **44**, 293) an Rinderblut studiert worden. Es erschien dem Verf. nützlich, auch andere Blutsorten in dieser Richtung zu untersuchen; vielleicht war auch die Katalasereaktion für die Unterscheidung der Blutsorten dienstbar zu machen. Von den verschiedenen Blutsorten wurden in der Verdünnung 1:1000 5 ccm während einer halben Stunde auf 63° erhitzt, dann auf 15° abgekühlt und mit 3 ccm einer 1%-igen neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung gemischt. Das Blut vom Menschen und Affen (Macacus cynomolgus) enthielt noch Katalase, während das Blut von Pferden, Rindern, Schweinen, Ziegen, Schafen, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten, Hasen, Hühnern, Tauben, Fischen und Fröschen nicht mehr mit Wasserstoffsuperoxyd reagierte. Nun ist der Katalasegehalt des Blutes einiger Tiere sehr gering; in der Leber aber ist die Katalase in größeren Mengen anwesend. Durch Zerreiben einer Froschleber mit Sand und Schütteln mit Wasser bekam Verf. eine Lösung, wovon ein Tropfen in Wasserstoffsuperoxyd eine stürmische Sauerstoffentwickelung bewirkte. Auch diese Lösung wurde durch eine halbstündige Erhitzung auf 63° unwirksam. Verf. hat auch den Einfluß der Zeitdauer der Erhitzung untersucht und die Ergebnisse graphisch dargestellt. Aus seinen Untersuchungen glaubt Verf. schließen zu können, daß die Katalasen der verschiedenen Tiersorten nicht identisch sind.

J. G. Maschhaupt.

L. van Itallie: Die Untersuchung eiweißhaltiger Körpersäfte. (Pharm. Weekblad 1906, **43**, 33—35.) — Verf. untersuchte, ob die Katalasereaktion auch benutzt werden kann, um in älteren Blutflecken die Anwesenheit von Menschen- (bezw. Affen-) blut anzuzeigen. Zunächst ist es notwendig, daß durch eine mikroskopische, chemische oder spektroskopische Prüfung die Anwesenheit von Blut überhaupt bewiesen ist, weil auch andere Körpersäfte (Sperma, Milch) die Katalasereaktion hervorrufen. Ein Stückchen der Gewebe wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wird mit 1%-iger Wasserstoffsuperoxydlösung gemischt und die Mischung in ein Gärungsröhrchen gebracht. Der andere Teil wird eine halbe Stunde auf 63° erhitzt, auf 15° abgekühlt und nach der Mischung mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls in ein Gärungsröhrchen gebracht. Entwickelt sich innerhalb einer oder zwei Stunden in beiden Röhrchen Sauerstoff, so ist hiermit die Anwesenheit von Menschen- (bezw. Affen-)blut sichergestellt. Tritt in dem zweiten Röhrchen keine Gasentwickelung auf, so ist der verdächtige Flecken kein Menschenblut. Selbst Flecken, welche drei Jahre alt waren, gaben sichere Resultate. — Die Katalasereaktion kann auf dieselbe Weise zur Unterscheidung von Frauen- und Kuhmilch benutzt werden.

J. G. Maschhaupt.

Butter, Speisefette und Öle.

Über die Zusammensetzung der niederländischen Butter, herstammend aus der Staatskontrolle unterstellten Molkereien. (Herausgegeben von der Reichsmolkereiversuchsstation zu Leyden (Dr. van Sillevoldt) im Auftrage der Generaldirektion für Landwirtschaft im Ministerium für Waterstaat, Handel und Gewerbe. Mai und Juni 1907. (Im Haag, Gebr. J. & H. van Langenhuysen, 1907.) — Die Ergebnisse für die Monate Mai und Juni 1907 waren folgende:

Mai 1907.

Provinz (Butter-Kontrollstation)	Zahl der untersuchten Proben	Reichert-Meißl'sche Zahl 20—22	22—23	23—24	24—25	25—26	26—27	27—28	28—29	29—30	30 u. höher	Die Butterproben mit Reichert-Meißl'schen Zahlen unter 24 entstammten:
Drenthe (Assen)	177	—	—	—	—	3	7	31	64	52	20	—
Süd-Holland (s'Gravenhage) .	81	—	—	—	1	—	1	9	18	16	36	—
Groningen (Groningen) . . .	74	—	—	—	—	—	—	2	13	24	35	—
Gelderland-Overijssel (Deventer)	253	—	—	—	—	2	12	38	61	80	60	—
Friesland (Leeuwarden) . . .	241	—	—	—	1	3	1	5	51	113	67	—
Nord-Brabant (Eindhoven) . .	350	—	—	—	—	—	2	3	43	141	161	—
Limburg (Maastricht)	678	—	—	—	—	—	—	3	17	214	444	—
Seeland (Middelburg)	24	—	—	—	—	1	1	2	1	11	8	—
Zusammen	1878	—	—	—	2	9	24	93	268	651	831	—
Juni 1907.												
Drenthe (Assen)	167	—	—	—	—	9	35	60	30	26	7	—
Süd-Holland (s'Gravenhage) .	104	—	—	—	—	—	6	14	32	35	17	—
Groningen (Groningen) . . .	76	—	—	—	—	—	1	10	18	27	20	—
Gelderland-Overijssel (Deventer)	240	—	—	—	—	3	14	14	79	90	40	—
Friesland (Leeuwarden) . . .	226	—	—	—	—	2	1	21	92	83	27	—
Nord-Brabant (Eindhoven) . .	399	—	—	—	—	—	—	17	64	166	152	—
Limburg (Maastricht)	637	—	—	—	—	—	—	6	61	268	302	—
Seeland (Middelburg)	21	—	—	—	2	1	5	6	5	1	1	—
Zusammen	1870	—	—	—	2	15	62	148	381	696	566	—

A. Behre.

A. J. Fereira da Silva: Die Bewertung der portugiesischen Olivenöle auf dem Kongreß für Milchwirtschaft, Olivenkultur und Ölindustrie in Lissabon im Jahre 1905. (Revista de Chimica pura e applicada 1906, **2**, 81—84.) — Der Inhalt des Artikels ist im wesentlichen polemischer Natur und richtet sich gegen das offizielle, über portugiesische Öle ausgesprochene Urteil (Boletim da real associação central da agricultura portugueza 1905, Schlußheft). Im Gegensatz zu den offiziellen Angaben stellt der Verf. folgendes fest: 1. Von den beiden den portugiesischen Ölen oft anhaftenden Fehlern (zu großer Säure- und zu großer Margaringehalt (vergl. **Z.** 1907, **13**, 576) läßt sich der eine, der zu hohe Margaringehalt, durch Verbesserung der Olivenkultur nicht heben, da er durch den geologischen Aufbau des Landes bedingt ist. 2. Die Angabe, daß Olivenöle durch andere Öle verfälscht würden, entspricht nach den vom Verf. und von H. Mastbaum gemachten Analysen den Tatsachen nicht; einer derartigen Verfälschung steht schon der hohe auf jenen anderen Ölen liegende Eingangszoll entgegen. 3. Die Forderung, den Handel mit solchen Fischkonserven (hauptsächlich Ölsardinen) zu verbieten, die mehr als 1 % freier Säure enthalten, läßt sich nicht durchführen, da das in den Konserven enthaltene Öl zum Teil (bis zu 30 %) aus dem Fett der Sardinen selbst stammt und dieses einen weit höheren Säuregehalt — 2,78 % nach einer Analyse von Klein (**Z.** 1907, **13**, 579), 2 bis 10,5 % nach den Bestimmungen von Fahrion (vergl. Lewkowitsch: Chemische Technologie und Analyse der Öle. Braunschweig 1905, **2**, 23; Benedikt-Ulzer: Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1903, S. 721) — besitzt.

Werner Mecklenburg.

C. Harries und H. Türk: Über die Spaltungsprodukte der Ölsäureozonide. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, 39, 3732—3738.)

C. Harries: Bemerkungen zur Abhandlung der Herren Molinari und Soncini: Über die Konstitution der Ölsäure etc. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, 39, 3728—3732.)

Ölprodukte der Palme. (Amer. Soap Journ. 1905, 16, 42; Chem.-Ztg. 1906, 30, Rep. 14.)

E. Krüger: Die Giftwirkung von Preßrückständen der Erdnußölfabrikation. (Chem.Ztg. 1906, 30, 999.)

Mehle und Backwaren.

W. E. Mathewson: Die optische Drehung des Gliadins in gewissen organischen Lösungsmitteln. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 1482—1485.) — Verf. hat das Drehungsvermögen von Lösungen des Gliadins in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol von verschiedener Stärke, in Phenol (70%-ig und wasserfrei), Parakresol, Eisessig und Benzylalkohol bestimmt. Der Gehalt der Lösungen betrug zwischen 0,0203 und 0,0501 g Gliadin im ccm bei 40°. Die mitgeteilten Werte für das Drehungsvermögen bewegen sich zwischen — 53,1° (Benzylalkohol) und —132,2° (wasserfreies Phenol). Durch Zersetzung des Gliadins beim Erwärmen der Lösungen sind anscheinend verschiedene Abweichungen in den Ergebnissen zu erklären. Versuche, das Gliadin aus dem Mehl durch Digestion mit Phenol und Polarisation des filtrierten Extraktes zu bestimmen, lassen annehmen, daß auf diese Weise eine vollständige Extraktion erzielt wird. Es ist indessen möglich, daß auch mehr oder weniger Glutenin vom Phenol gelöst wird; die Hauptschwierigkeit bildet die Filtration der Mischungen. *C. A. Neufeld.*

Gustav Belschner: Bestimmung der Stärke in Cerealien durch Polarisation. (Inaugural-Dissertation München 1907.) — Bei der quantitativen Bestimmung der Stärke in den Cerealien macht sich das chemisch ähnliche Verhalten anderer Kohlenhydrate, wie Hemicellulose, Pentosane usw., störend geltend. Verf. hat daher das Polarisationsverfahren herangezogen, da die in löslichen Zustand übergeführte Stärke das höchste Drehungsvermögen besitzt, woneben die optische Aktivität der übrigen Bestandteile kaum ins Gewicht fällt. Früher haben allerdings schon andere Autoren, u. a. Effront (Monit. scientif. 1887, 538) die Stärke durch Polarisation bestimmt, aber ihre Methoden gelangten wegen der ihnen anhaftenden Mängel nicht zur allgemeinen Anwendung. Bei Gerste z. B. gestaltet sich das Verfahren des Verf's. folgendermaßen: 5 g feingemahlene Gerste werden mit 20 ccm destilliertem Wasser zu einem gleichmäßigen Brei angerieben. Nach Zusatz von 40 ccm konzentrierter Salzsäure läßt man das Gemenge unter wiederholtem Umrühren 30 Minuten lang stehen, und spült dann die Flüssigkeit in ein 200 ccm-Maßkölbchen, wobei Reibschale und Pistill quantitativ mit verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,125) gereinigt werden. Jetzt setzt man 10 ccm einer 4%-igen Phosphorwolframsäurelösung zu und füllt mit der verdünnten Salzsäure bis zur Marke auf. Nach kräftigem Durchschütteln wird durch ein Faltenfilter, dessen Boden man zweckmäßig durch ein kleines Filterchen vor dem Durchreißen schützt, filtriert. Man gießt die anfangs trüblaufende Flüssigkeit zurück bis ein vollkommen blankes Filtrat erzielt wird. Dieses wird in ein 200 mm-Rohr gefüllt und im Halbschattenapparat von Schmidt & Hänsch bei Natriumlicht polarisiert. Vergleiche der so erhaltenen Resultate mit denjenigen der kombinierten Inversions- und Pentosen-Methode von Lintner ergaben befriedigende Übereinstimmung. Aus ihnen ist ersichtlich, daß die in der Gerste enthaltenen Pentosane und Gummikörper bei der Stärkebestimmung durch Polarisation fast gar nicht in Betracht kommen, da sie ein im Verhältnis zur löslichen Stärke geringes Drehungsver-

mögen besitzen, welches wiederum teils positiv teils negativ ist und sich so zum größten Teil ausgleicht. Mit diesem Verfahren stellte Verf. das spezifische Drehungsvermögen verschiedener Cerealienstärken fest; er erhielt: für Gerstenstärke 200,3, Roggenstärke 201,6, Weizenstärke 202,4, Maisstärke 201,5, Reisstärke 202,5, Kartoffelstärke 204,3, Malzstärke 200,3. Bei der praktischen Berechnung genügt es, für alle Stärkearten den Durchschnittswert 202 einzusetzen; man erhält so Resultate von genügender Genauigkeit für die Praxis. Für genaue Untersuchungen sind selbstverständlich die angeführten Werte einzusetzen. Die Berechnung erfolgt nach der Formel: $c = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot [\alpha]_D}$; wobei c = g gelöste Stärke in 100 ccm, α = Ablenkungswinkel, l = Länge des Polarisationrohres, $[\alpha]_D$ = spezifisches Drehungsvermögen der Stärke bedeuten. Das Verfahren liefert konstante Werte von guter Übereinstimmung.

C. A. Neufeld.

W. Lange: Untersuchung von Samen der Mondbohne, Phaseolus lunatus. (Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1907, **25**, 478—484.) — Verf. gibt eine Übersicht der Literatur über die Vergiftungsfälle durch die Samen von Phaseolus und die Ursache der Giftigkeit, die in dem Gehalt der Samen an blausäureliefernden Glykosid besteht. Die chemische Untersuchung erstreckte sich auf eine Probe einer aus Java eingeführten Sendung, ein Gemisch von mannigfach gefärbten Bohnen. 50 g der gemahlenen Bohnen wurden mit 150 ccm 1 %-iger Weinsäurelösung in einem geräumigen Kolben übergossen, das Gemisch 34 Stunden stehen gelassen, dann 150 ccm Wasser hinzugegeben und die Flüssigkeit aus einem Paraffinbade bei 105° mit Wasserdampf so lange destilliert, bis die letzten Anteile des Destillates keine Reaktion auf Blausäure mehr gaben. Im Destillat wurde die Blausäure nach dem Liebig'schen Verfahren bestimmt. In einer Durchschnittsprobe der Bohnen wurden 0,17 % Blausäure gefunden. Nach der Farbe ausgelesene Proben ergaben folgende Zahlen:

No.	Farbensorte	Von dieser Farbensorte waren im ursprünglichen Gemisch vorhanden	Blausäuregehalt I	Blausäuregehalt II
1	Weiße	3,95 %	0,12 %	0,12 %
2	Hellbraune	17,59 „	0,24 „	0,24 „
3	Dunkelbraune	16,67 „	0,16 „	0,16 „
4	Rot- bis blauviolette	22,47 „	0,19 „	0,19 „
5	Schwarze	2,16 „	0,12 „	—
6	Gesprenkelte	37,16 „	0,18 „	0,20 „

G. Sonntag.

Andrea Corsini: Die Guajakreaktion bei der Bestimmung der Mehlsorten. (Giorn. Farm. Chim. 1905, **54**, 481—487.) — 25 verschiedene Mehlproben wurden, in Wasser aufgeschwemmt, gegen Guajaktinktur allein oder in Mischung mit gleichen Teilen Terpentinöl geprüft. Dabei zeigte Mehl von Triticum sativum, Zea mays, Secale cereale, Vicia sativa, Triticum Spelta, Hordeum vulgare, Avena sativa, Lolium tumulentum, Hordeum Leverithon, Pisum sativum, Ervum Lens, Faba vulgaris, Castanea vesca, Lupinus albus, Cicer arietinum, Phaseolus vulgaris, Dolichos sinensis eine mehr oder minder starke Bläuung. Auf diese Weise kann die Herkunft von Mehlsorten bestimmt und etwaige Fälschungen nachgewiesen werden. Da einige Mehlsorten wie z. B. Kastanienmehl, Linsenmehl mit der Zeit ihre Oxydationsfähigkeit verlieren, kann man mit der Guajakprobe auch das Alter dieser Mehlsorten bestimmen. Die Guajaktinktur muß wenigstens einige Tage dem Licht aus-

gesetzt gewesen sein, um wirken zu können, so daß man es hier also mit indirekten Oxydasen nach Bourquelot oder mit Peroxyden nach Linossier zu tun hat.

W. Roth.

O. v. Czadek: „Midzu Ame", ein neues Nahrungsmittel. (Zeitschr. Landw. Versuchsw. in Österreich 1906, **9**, 891—892.) — Unter diesem Namen kommt ein Präparat aus Japan in den Handel, das aus Reis und Malz hergestellt ist und folgende Zusammensetzung hat:

	Wasser	Protein	Maltose	Dextrin	Asche	Fett und Unlösliches
Ursprüngliche Substanz	13,92	0,26	53,03	31,85	0,15	0,79 %
Trockensubstanz	—	0,30	61,61	37,00	0,17	0,92 „

Es ist in Wasser fast vollkommen löslich, ziemlich klar, von sirupartiger Konsistenz, lichtgelber Farbe und ausgesprochen süßlichem Geschmack, der anfangs an Honig erinnert. Midzu Ame soll einesteils zu Speisezwecken dienen und anderseits, als Surrogat für Honig, zur Herstellung von Gebäck und Mehlspeisen dienen.

J. Hasenbäumer.

A. Cserháti: Über die Eigenschaften, welche die Qualität des Weizens bestimmen. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österr. 1906, **9**, 899—972.)

E. Haselhoff: Vergleichende Untersuchungen deutscher und amerikanischer Haferkörner. (Landw. Vers.-Stat. 1907, **65**, 339—347.)

H. Hanow: Fortschritte in der Stärkefabrikation. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 933—935 und 949—951.)

Normen für den Handel mit feuchter Stärke. (Zeitschr. Spiritusind. 1906. **29**, 237.)

Vagedes: Paratyphusbazillen bei einer Mehlspeisenvergiftung. (Klin, Jahrb. 1906, **14**, 517—530; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1013.)

Eug. Collin: Verfälschung von Nahrungsmitteln mit Reisspelzen. (Journ. Pharm. Chim. 1906, [6], **23**, 561.)

Patente.

Rudolf Kattein in Berlin: Verfahren zur Vorbereitung von Kleie, Mehl u. dgl. für die Teigbereitung. D.R.P. 176177 vom 19. März 1904. (Patentbl. 1907, **27**, 2459.) — Das Verfahren bezweckt, unter Vermeidung jeglichen Verlustes an auslaugbaren Substanzen, Produkte, wie Kleie, Schalen, Müllereiabgänge oder Schrot oder Mehl der Getreidefrüchte durch Quellung für die Herstellung von Backwaren vorzubereiten. Es besteht im wesentlichen darin, daß die Kleie oder das Schrot usw. im luftverdünnten Raum bei 10 bis 55° C mit nur so viel Wasser, als zur späteren Teigbereitung erforderlich ist, gequollen wird. — Es gelingt auf diese Weise in einer genügend kurzen Zeit, 15—45 Minuten, in welcher eine unerwünschte Zersetzung oder Gärung des Materials noch nicht zu befürchten ist, die Quellung zu beenden und eine gute Aufschließung des Materials zu erreichen.

Hugo Siegert in Görlitz: Verfahren zur Herstellung eines aus zwei oder mehreren Teigarten bestehenden Brotes. D.R.P. 178293 vom 31. August 1905; Zusatz zum Patente 163756 vom 8. März 1905. (Patentbl 1907, 28, 187.) — Die Erfindung betrifft eine Ausführungsform des durch das Patent 163756 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines aus zwei neben- oder übereinander geschichteten Teigarten von verschiedener Backdauer bestehenden Brotes. Sie besteht darin, daß das Zusammenhalten sehr dunkler und sehr heller Teigarten ohne Zwischenschaltung eines besonderen Bindemittels auf mechanischem Wege, z. B. durch starkes Zusammenziehen mittels langer Stoffstreifen oder durch Backen in Formen oder Schüsseln erfolgt.

Max Lorenz in Berlin: Verfahren zur Herstellung von eiweißreichem Brot. D.R.P. 178535 vom 24. November 1905. (Patentbl. 1907, 28, 301.) — Zwecks Herstellung von eiweißreichem Brot wird ein Gemisch von Eiweiß, alkalischen Salzen (Bakteriennährsalzen) und mehlhaltiger Trockenhefe durch Anrühren mit Wasser und Erwärmen auf Bruttemperatur zunächst unter dem fördernden Einfluß der künstlich erhöhten alkalischen Reaktion einer alkalischen Fermentation durch Bakterien und dann einer sauren Hefegärung unterworfen, worauf das erhaltene Produkt mit Mehl in üblicher Weise verbacken wird. Das

Verfahren vollzieht sich daher bei Benutzung biologischer Mittel unter wesentlicher Mitwirkung alkalischer Nährsalze in zwei Phasen, die sich gegenseitig ergänzen. Das nach dem vorliegenden Verfahren erhaltene neue Proteinerzeugnis läßt sich, wie vergleichende Versuche ergaben, besser als bekannte ähnliche Eiweiß- oder Peptonsubstanzen zu Brot und Backwaren verbacken.

Louis Rutter in Lierre, Belgien: Verfahren zur Gewinnung von Dauerbrot. D.R.P. 178821 vom 28. Mai 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 301.) — Das Verfahren besteht darin, daß der Brotteig in einer Form aus Weißblech, deren Deckel gelocht ist, in den Ofen gebracht und gebacken wird, worauf die Form herausgenommen, der durchbrochene Deckel durch einen vollen, zur Erzielung eines luftdichten Verschlusses aufgelöteten Deckel ersetzt und das Ganze ohne jede Umpackung oder Lagenänderung des Brotes abermals einer Erhitzung unterworfen wird. Das Verschließen der Form beim ersten Erhitzen durch einen gelochten Deckel hat den Zweck, daß das zu Beginn des Backprozesses noch gärende Brot nicht über die Form hinaustreten kann, sondern gezwungen ist, den zur Verfügung stehenden Raum vollständig auszufüllen, während durch die Öffnungen im Deckel die sich bildenden Wasserdämpfe und Gase entweichen können. Beim Backen werden selbstverständlich alle Parasiten und Keime vernichtet. Zur Haltbarmachung von Brot u. dergl. genügt diese Vernichtung aber keineswegs, sondern es muß auch ein luftdichtes Abschließen des Brotes stattfinden, damit es gegen äußere Einflüsse, z. B. Wärme, Kälte, Feuchtigkeit u. dergl. geschützt ist. Zu diesem Zwecke wird der durchbrochene Deckel durch einen luftdicht schließenden ersetzt. Da das Brot an allen Wänden der Form vollständig anliegt, so können während des Umwechselns des Deckels nur da, wo der Deckel gesessen hat, in der Luft befindliche Parasiten und Keime auf das Brot gelangen. Nach dem luftdichten Aufbringen eines vollen Deckels wird deshalb das Brot einer abermaligen Erhitzung unterworfen, damit etwa darauf gefallene Parasiten u. dergl. unschädlich gemacht werden.

Dr. Richard Paul in Berlin: Verfahren zur Herstellung von weinsäurehaltigem Backpulver. D.R.P. 175393 vom 9. März 1905. (Patentbl. 1906, **27**, 2221.) — Nach diesem Verfahren wird mit Hilfe von Weinsäure ein Backpulver hergestellt, welches die Kohlensäureentwickelung genügend langsam erfolgen läßt und ein hinreichendes Hochgehen des Teiges ohne nachfolgendes Zusammenfallen hervorruft. — Das Verfahren besteht darin, daß Weinsäure mit einer Lösung oder Emulsion von Eiweiß oder schaumbildenden Stoffen zu Schaum geschlagen und dann getrocknet wird. Die so erhaltene Weinsäure wird dann in bekannter Weise mit doppeltkohlensaurem Natron und Zucker vermengt. Bedingung für die Erzielung des Erfolges ist, daß das Eiweiß mit der Weinsäure innig gemischt wird, was dadurch geschieht, daß die Masse zu Schaum geschlagen wird.

Leonhard Pink und **Julius Herzenberg** in Berlin: Verfahren zur Herstellung eines Backhilfsmittels. D.R.P. 176195 vom 10. Mai 1905. (Patentbl. 1906, **27**, 2598.) — Das Wesen der Erfindung besteht in der Benutzung bestimmter schwerlöslicher Salze, die einerseits günstige Nährmittel für Hefe darstellen und andererseits eine Vereinigung mit der Hefe schon beim Pressen gestatten. Bei wasserlöslichen Salzen würde dies nicht möglich sein, da die Hefe infolge osmotischer Vorgänge schmierig und für den Versand unbrauchbar werden würde. — Die gemäß vorliegender Erfindung benutzten Salze sind citronensaurer Kalk und neutrales Calciumphosphat, welche jedes für sich oder im Gemisch Verwendung finden können. Auf 100 kg Preßhefe mit einem mittleren Trockensubstanzgehalt von 40% sind etwa 2 kg der Nährsalze zu verwenden, welche also in entsprechender Menge der in Wasser suspendierten Hefe, unmittelbar bevor sie gepreßt wird, zugesetzt werden.

Georg Entholt in Bremen: Verfahren zur Herstellung von Nährmitteln aus Mehl und Milch. D.R.P. 179909 vom 14. Januar 1904. (Patentbl. 1907, **28**, 736.) — Den Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung von Nährmitteln aus Mehlen bezw. mehlartigen Produkten, wie Stärke, Kartoffelwalzmehl, und Milch oder sonstigen nährstoffhaltigen Flüssigkeiten, z. B. Malzauszug. Das Verfahren besteht darin, daß dem trockenen Mehl nur so viel von der Milch oder der nährstoffhaltigen Flüssigkeit zugesetzt wird, als es aufnehmen kann, ohne die pulverförmige Beschaffenheit zu verlieren, worauf das so angefeuchtete Mehl getrocknet wird. Das Anfeuchten des trockenen bezw. getrockneten Mehles mit der Nährflüssigkeit und das nachfolgende Trocknen wird, falls eine stärkere Anreicherung desselben mit den Nährstoffen der Milch oder des sonstigen flüssigen Nährmittels gewünscht wird, ein oder mehrere Male wiederholt. Beispielsweise werden 100 Teile Kartoffelwalzmehl mit etwa 20 Teilen Magermilch gemischt, wobei das Mehl noch seine pulverförmige Beschaffenheit behält. Das erhaltene feuchte Pulver wird auf einfachen Hürden im Trockenschrank getrocknet und nach dem Trocknen gesiebt. Nötigenfalls wird das so erhaltene trockene Pulver nochmals mit etwa 20 Teilen Magermilch vermischt und das entstehende feuchte Pulver wiederum getrocknet und gesiebt. *A. Oelker.*

Kaffee, Kakao, Tee.

Hygino da Silva: Über die Bewertung des gerösteten und gemahlenen Kaffees durch das spezifische Gewicht seines Dekokts. (Revista de Chimica pura e applicada 1906, **2**, 66—68.) — Verf. hat die Angabe von J. Muter (A short Manual of analytical Chemistry, London 1903, S. 182), daß sich der Gehalt von Kaffee an Cichorie durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes seines Dekokts ermitteln lasse, nachgeprüft. Nach Muter's Vorschrift werden 10 g des gerösteten, gemahlenen Kaffees in einem Kölbchen mit 100 ccm Wasser übergossen, das Ganze wird gewogen, eine Viertelstunde lang bis zum Sieden erhitzt, das verdampfte Wasser zu dem ursprünglichen Gewicht wieder ergänzt und das spezifische Gewicht der Lösung bestimmt. 1. Die Dekokte einer Reihe von Proben reiner Kaffeesorten hatten bei 15° folgende spezifischen. Gewichte: 1,0103, 1,0106, 1,0100, 1,0098, 1,0094, 1,0102, 1,0101, 1,0101, 1,0107, 1,0107, 1,0108. — 2. Die Auszüge einiger Proben von Cichorie wiesen die spezifischen Gewichte: 1,0216, 1,0232, 1,0217 und 1,0215, diejenigen von Roggen-Kaffee solche von 1,0237 und 1,0235 auf. — 3. Im Handel befindliche Mischungen von Kaffee und Cichorie lieferten Dekokte von den spezifischen Gewichten 1,0128, 1,0160, 1,0123, 1,0122 und 1,0150; der Auszug einer Mischung von Kaffe, Cichorie und Roggenkaffee hatte das spezifische Gewicht 1,0200. — Aus diesen Versuchen ergibt sich also, daß man die angegebenen Zusätze zum Kaffee durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes des Auszuges bestimmen kann. Nimmt man das spezifische Gewicht des Auszuges aus reinem Kaffee im Durchschnitt zu 1,0102, das eines solchen aus Cichorie zu 1,0220 an, so kann man den Cichoriegehalt x einer Mischung von Kaffee und Cichorie angenähert nach der ähnlich bereits von Muter angegebenen Formel $x = \frac{(d - 1{,}0102) \times 100}{1{,}0220 - 1{,}0102}$ berechnen, wenn d das spezifische Gewicht des Dekokts der Mischung ist. *Werner Mecklenburg.*

A. D. Maurenbrecher und **B. Tollens:** Untersuchungen über die Kohlenhydrate des Kakaos. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 3576—3581.) — Von Schalen und Fett befreite Kakaobohnen geben an Wasser und verdünnten Alkohol nur Spuren einer Fehling'sche Lösung reduzierenden Substanz ab, deren Menge nach Inversion mit Salzsäure kaum merklich zunimmt. Der alkoholische Auszug zeigt geringe Linksdrehung. Durch Destillation mit Salzsäure (1,06) und Fällung des entstandenen Furfurols mit Phloroglucin wurden aus entfetteten Bohnen 5,51, aus nichtentfetteten 2,25 % Pentosane erhalten. Zur Hydrolyse des entfetteten, ungerösteten Kakaopulvers hat sich 4 %-ige Schwefelsäure am geeignetsten erwiesen. Neben l-Arabinose und Galaktose, nachgewiesen durch das Diphenylhydrazon bez. Galaktose-Methyl-Phenyl-Hydrazon, wurde noch Glykose, die aus der Stärke gebildet wurde, aufgefunden. Xylose scheint zu fehlen, auch konnten Pentosen nicht nachgewiesen werden. Die Kakaoschalen enthalten 9,02—9,09 % Pentosane; bei der Hydrolyse wurden l-Arabinose, d-Galaktose, ferner Glykose und vielleicht auch Xylose gebildet. Die Früchte nach Entfernung der Samen, also Fruchtwand und Fruchtfleisch enthalten gleichfalls dieselben Zuckerarten; in Samen, Schale und Frucht sind daher Araban und Galaktan vorhanden. — In der Kakaobutter findet sich ein Cholesterinkörper vom Schmelzpunkt 137° und der spezif. Drehung $[\alpha]_D = -33{,}5^\circ$, der demnach nicht Cholesterin sein kann, dabei aber die von Rauchwenger und Neuberg angegebene, für Cholesterin charakterische Reaktion gibt. Verff. lassen es unentschieden, ob hier ein durch etwas Cholesterin verunreinigtes Phytosterin vorgelegen hat. *J. Mayrhofer.*

A. D. Maurenbrecher und **B. Tollens:** Über den Tee. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 3582—3583.) — Javathee (Thea assamica) wurde in gleicher Weise wie Kakao (vergl. vorstehend. Ref.) untersucht. Der Pentosangehalt, auf Trocken-

substanz berechnet, betrug im Mittel aus 2 Bestimmungen 5,6 %. Der durch Kochen von Thee mit Wasser erhaltene Auszug wurde eingeengt, durch Zusatz von Alkohol und Bleiessig gereinigt, dann weiter konzentriert und nach dem Auskrystallisieren der Hauptmenge des Coffeins dieses durch Ausschütteln mit Chloroform vollständig entfernt. Neben Glykose scheinen noch Spuren von Fruktose oder Saccharose vorhanden zu sein. Durch Hydrolyse des durch kochendes Wasser erschöpften, getrockneten Tees wurden l-Arabinose, d-Galaktose und Glykose erhalten (durch die Hydracinverbindungen charakterisiert); es sind daher in den Teeblättern außer wenigen in Wasser löslichen Zuckerarten nur Araban, Galaktan und ein Glykose lieferndes Kohlenhydrat vorhanden. *J. Mayrhofer.*

A. Reinsch: Fettbestimmung im Kakaopulver. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Altona 1906, 25.) — Zur Fettbestimmung im Kakaopulver wurden je 5 g davon 18 Stunden mit wasserfreiem Äther ausgezogen. Nach dem Verfahren von Hanuš (**Z.** 1906, **11**, 738) wurden bei 6 Vergleichsbestimmungen nur Abweichungen bis höchstens 0,2 % gegen obiges Verfahren gefunden, sodaß das Verfahren von Hanuš für orientierende Bestimmungen über den Fettgehalt der Handelskakaoproben durchaus zu empfehlen ist. Bei 32 untersuchten Kakaopulvern aus 12 deutschen und 3 holländischen Fabriken lag der Fettgehalt zwischen 13,68 und 32,86 % und betrug im Mittel 24,31 %. *C. Mai.*

H. Mastbaum: Über die Existenz einer Lipase in der Kolanuß. (Revista de Chimica pura e applicada 1906, **2**, 447—453 und 1907, **3**, 8—19.) — Bei Untersuchungen einer Mischung von löslichem Kakao, Bohnenmehl, Kolanuß und Zucker fand Verf., daß die Fettsubstanz nach einigen Wochen anormal hohe Säureindices aufwies, und bei weiterer Verfolgung dieser Erscheinung gelang es ihm, in der Kolanuß ein fettspaltendes Enzym, eine Lipase, aufzufinden. Die genauere Untersuchung, bei der die Kolanuß in Form eines möglichst feinen Pulvers und als zu spaltendes Fett in der Regel Olivenöl — nur gelegentlich wurden auch andere Fette (Baumwollsamen-, Nuß-, Mandelöl u. s. w.) gespalten — angewendet wurde, führte zu folgenden Ergebnissen: Die Kola-Lipase unterscheidet sich von den bisher bekannten Lipasen vegetabilischen Ursprunges dadurch, daß ihre Wirksamkeit durch Wasser und durch verdünnte Säuren abgeschwächt oder zerstört wird. So zeigte ein Olivenöl von 0,6 % freier Säure, von dem 20 ccm mit 4 g feingepulverter Kolanuß versetzt waren, nach zwei Tagen — die Mischung wurde einmal nach der Herstellung und dann noch je einmal an jedem der beiden folgenden Tage tüchtig durchgeschüttelt — nach dem Filtrieren 8,15 % freier Säure. Ein Parallelversuch, bei dem zu der Mischung noch 10 ccm reinen Wassers hinzugefügt waren, ergab 1,2 %, ein anderer mit 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure sogar noch die ursprünglichen 0,60 % freier Säure. Auch Natronlauge wirkt schädlich, da bei Hinzufügung von 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge zu der angegebenen Mischung die freie Säure nach zwei Tagen nur 1,05 % betrug. Ähnlich wie Schwefelsäure wirkten auch andere Säuren (Salzsäure, Oxalsäure, Essigsäure). Versuche mit verschiedenen Säurekonzentrationen zeigten, daß der Haupteinfluß von der Menge der wässerigen Flüssigkeit ausgeübt wird. Der Grad der Zersetzung des Fettes ist direkt proportional der angewandten Menge der Kolanuß, wie folgende Werte zeigen:

Kola-Zusatz zu 25 ccm Öl (freie Säure 1,15 %)		1 g	2 g	5 g
Gehalt an freier Säure	nach 2 Tagen . .	3,1 (3,1) %	4,2 (4,25) %	6,1 (6,0) %
	„ 4 „ . .	4,1 (4,1) „	7,3 (7,40) „	10,9 (10,9) „

Die in Klammern stehenden Zahlen geben den Säuregehalt des Öls zwei Tage nach der Filtration an; aus ihnen geht hervor, daß das Enzym in dem Öl nicht löslich ist. Um den Einfluß der Zeit auf die Lipolyse zu ermitteln, blieben 4 g

Kolanußpulver mit 20 ccm Öl (freie Säure = 0,30 %) längere Zeit stehen, und zwar wurde die Mischung an jedem Tage einmal durchgeschüttelt.

	Freie Säure		Freie Säure		Freie Säure		Freie Säure
1. Tag	1,22 %	6. Tag	10,65 %	11. Tag	14,10 %	16. Tag	16,80 %
2. „	3,00 „	7. „	11,85 „	12. „	15,35 „	17. „	18,00 „
3. „	5,50 „	8. „	12,70 „	13. „	15,80 „	19. „	16,65 „
4. „	9,00 „	9. „	13,35 „	14. „	16,25 „	20. „	17,40 „
5. „	9,20 „	10. „	14,35 „	15. „	16,95 „		

Nach zwei bis drei Wochen wird also ein Gleichgewichtszustand bei etwa 17 bis 18 % freier Säure erreicht, ein Ergebnis, das durch eine zweite Versuchsreihe mit einem Öl von 0,10 % freier Säure bestätigt wurde; jedoch kann unter anderen Versuchsbedingungen die Spaltung sehr viel weiter gehen. — Eine weitere Versuchsreihe, in der mit 20 ccm Öl von 0,4 % freier Säure und 4 g Kolanuß gearbeitet wurde, zeigt den Einfluß der Temperatur:

Temperatur	Freie Säure nach 1 Tag	2 Tagen	3 Tagen
16—25°	4,7 %	7,0 %	8,3 %
29—32°	5,7 „	10,1 „	13,0 „
38—42°	8,4 „	13,5 „	16,6 „
48—51°	12,25 „	15,85 „	18,6 „

Wird die Kolanuß vor den Versuchen zwei Stunden auf 104° erhitzt, so verliert sie ihre lipolytische Fähigkeit vollkommen. — Bei Anwesenheit von Salzen und anderen Substanzen, die möglichst fein gepulvert zu den Probemischungen gesetzt wurden, beobachtete der Verf. folgendes: Keinen Einfluß auf die Lipolyse hatten: Die Chloride von Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum und Bromkalium, die Sulfate von Kalium, Ammonium, Magnesium, Zink, Eisenoxydul, Nickel, Kobalt, Mangan, Kupfer, ferner Ferrocyankalium, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Bleinitrat, Citronensäure, Weinsäure, Saccharose, Glykose, Harnstoff und Benzol. Einen ungünstigen Einfluß hatten: Cyankalium, Chlorcalcium, Quecksilberchlorür und -chlorid, Natriumcarbonat, Wismutnitrat, Phosphorsäure, arsenige Säure, verdünnte Säuren, verdünnte Natronlauge, Wasser, Alkohol und Chloroform. Befördert wurde die Lipolyse durch: Kaliumchromat, Salicylsäure, Schwefeläther und Petroläther. — Der Kolalipase ähnliche Enzyme finden sich in geringen Mengen in der Hirse, in den Kastanien und in der Muskatnuß, in etwas größerer Menge im Hafer und in beträchtlicher Menge im Pfeffer. Kaffee, Kakao, Mandeln, Weizen, Roggen, Gerste und Bohnen enthalten ein derartiges Enzym nicht. *Werner Mecklenburg.*

P. Fauvel: Einfluß von Schokolade und von Kaffee auf die Harnsäure. (Compt. rend. 1906, **142**, 1428—1430; Chem. Zentrbl. 1906, II, 263.)

Patente.

Kathreiner's Malzkaffee-Fabriken, G. m. b. H. in München und Ürdingen a. Rh.: Verfahren zur Herstellung von Getreidekaffee und Getreidemalzkaffee. D.R.P. 174229 vom 6. September 1904. (Patentbl. 1906, **27**, 2057.) — Behufs Herstellung von Getreidekaffee oder Getreidemalzkaffee wird das durchweichte Getreide, Grün- oder Darrmalz, zuerst einer Durchtränkung mit Lösungen von beim Rösten Karamel bildenden Fruchtsäuren (bezw. auch Mineralsäuren) und sodann bezüglich der noch vorhandenen Stärke einem durch die Säuren bei einer Temperatur von 40—60° C im Vakuum vermittelten Umwandlungsprozeß unterworfen und schließlich bei niederer Temperatur karamelisiert und trocken geröstet.

Otto Friesel in Berlin: Verfahren zur Herstellung eines Kaffeeersatzmittels aus Erbsen oder Gemischen von Erbsen mit anderen Hülsenfrüchten. D.R.P. 171012 vom 20. Mai 1905. (Patentbl. 1906, **27**, 1408.) — Das Kaffeeersatzmittel wird in der Weise erhalten, daß man die Hülsenfrüchte nach dem Rösten und Mahlen mit den

beim Rösten der Kaffeebohnen abfallenden und nachher gemahlenen Kaffeehäutchen innig vermischt. Da diese Häutchen die eigentlichen Träger des Kaffeearomas sind, so wird durch diese Mischung ein Surrogat erhalten, das selbst bei offener Aufbewahrung Geschmack und Aroma des Kaffees auf Jahre hinaus behält. Zum Gebrauch wird das Produkt genau wie Kaffee selbst behandelt.

Dr. Gustav Wendt in Steglitz bei Berlin: Verfahren zur Verbesserung des Röstens und des Aufschließens von Kakaobohnen. D.R.P. 178897 vom 15. Juli 1904. (Patentbl. 1907, **28**, 373.) — Die Kakaobohnen werden zunächst vor dem Rösten in Kalkwasser kräftig gewaschen, dann in einen Röstapparat geschüttet und während des Röstens weiter mit Kalkwasser behandelt. Man läßt hierauf das geröstete und gebrochene Material über Nacht mit Pottaschelösung stehen und röstet es dann nochmals unter Zusatz von Kalkhydratlösung in der Weise, daß beim Rösten in das rotierende warme Material auf 100 kg Bohnen 5 l Kalkwasser hinzugefügt werden. Die Behandlung mit Kalk beim Rösten bewirkt sowohl eine Verbesserung der Qualität als auch der Quantität, zumal bereits bei einer bedeutend niedrigeren als der bisher üblichen Rösttemperatur das Garwerden der Bohnen erfolgt und zwar ohne daß der Geschmack darunter leidet.

Biosonwerk Bensheim G. m. b. H. in Bensheim a. d. Bergstraße: Verfahren zur Herstellung einer Kakao-Eigelbkonserve. D.R.P. 171371 vom 2. Oktober 1903. (Patentbl. 1906, **27**, 1407.) — Das Verfahren besteht darin, daß man Eigelb mit entöltem und möglichst wenig Asche enthaltendem Kakao vermischt und die Mischung in bekannter Weise trocknet und pulverisiert. Z. B. wird 1 kg frisches Eigelb mit 1 kg Kakaopulver innig durchgeknetet, die dadurch entstandene Paste zu dünnen Platten ausgewalzt und bei mittlerer Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Produkt läßt sich mit Leichtigkeit pulverisieren und wie Kakaopulver verarbeiten; es ist sehr lange Zeit haltbar, ohne zu verderben, und kann Schokoladen u. s. w. zugesetzt werden, um sowohl deren Nährwert als auch deren Wohlgeschmack zu erhöhen. Auch als Arzneimittel dürfte es wegen seines Lecithingehalts verwendbar sein.

Paul Frédéric Ernest Magniez in Amiens: Verfahren zur Vorbereitung von Schokoladenteig für das Formen der Tafeln und das Umhüllen von Bonbons. D.R.P. 173967 vom 21. Juni 1905. (Patentbl. 1906, **27**, 2058.) — Dieses Verfahren besteht darin, daß die auf 40—60° C erwärmte Masse zweckmäßig in dünnen Schichten schnell auf eine unter 28° C liegende Temperatur abgekühlt und dann wieder auf nahezu 35° erwärmt wird, zum Zwecke, trotz rascher Abkühlung, eine Masse von normaler Erstarrungsfähigkeit zu erhalten.

Martin Kolb in Stuttgart: Masse zur Herstellung von Formen für Gegenstände aus Schokolade. D.R.P 177970 vom 1. Februar 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 160.) — Zwecks Herstellung der Masse werden 500 g zäh mit Zuckerlösung eingerührter Tragant 200 g Sirup, 200 g Glycerin, 200 g dickflüssiges Gummi arabicum, 200 g gemahlener Asbest und 2800 g Alabastergips zu einer plastischen Masse ausgeknetet. Die aus dieser Masse hergestellten Formen zeichnen sich durch Elastizität, Bruchsicherheit und eine besonders glatte Oberfläche aus. *A. Oelker.*

Gewürze.

Giuseppe Teyxeira und **Ferruccio Bimbi:** Verfälschung von natürlichen Pfefferkörnern mit kohlensaurem Kalk. (Boll. Chim. Farm. 1906, **45**, 68—69.) — Pfeffer mit einem auffallend hohen Gewicht und einem Aschengehalt von 13,85% statt 4,8% sank in einer Lösung gleicher Teile Wasser und Glycerin sofort zu Boden — normaler reiner Pfeffer bleibt darin suspendiert — und gab beim Schütteln mit destilliertem Wasser eine gelbliche, am Boden sich sammelnde Masse. In dem Verdampfungsrückstand des Wassers sowie beim Einäschern der verdächtigen Pfefferkörner wurden größere Mengen von Calciumcarbonat neben etwas Magnesium, Kieselsäure etc. und Dextrin nachgewiesen. Es waren also echte Pfefferkörner, um ihr Gewicht zu vermehren, mit kohlensaurem Kalk umzogen worden und mit irgend einer erdigen Substanz braun gefärbt. *W. Roth.*

Giuseppe Teyxeira und **Ferruccio Bimbi:** Noch einmal eine Verfälschung von Pfefferkörnern. (Boll. Chim. Farm. 1906, **45**, 188—189.) — Minderwertiger sogenannter Ausschußpfeffer erwies sich umzogen mit mehl- und leimartigen Substanzen; während 10 echte Pfefferkörner etwa 0,1 g wiegen, wog der ver-

fälschte 0,9 g. Beim Einäschern in der Platinschale gab der verfälschte Pfeffer 2,25 % Rückstand, echter Pfeffer dagegen etwa 4 % und Ausschußpfeffer 1,6 %. Der verfälschte Pfeffer sank in einer Mischung gleicher Teile Glycerin und destilliertem Wasser sofort unter und trübte siedendes Wasser beim Schütteln. In der wässerigen Lösung und im Rückstand ließ sich zumal bei Anwendung des Mikroskopes die Gegenwart von Stärkekörnern, Getreide-, Maisschalen und dergleichen erkennen. *W. Roth.*

A. Beythien: Gekalkter Pfeffer. (Pharm. Zentralhalle 1907, 48, 148.) — Beim Nachweise einer Kalkung des Pfeffers ist zu beachten, daß auch ungekalkte Pfefferkörner beim oberflächlichen Abspülen mit Salzsäure und Fällen der Lösung mit Oxalsäure Niederschläge geben. So gaben in einem Falle 100 g Singapore-Pfeffer, dessen Aschengehalt 0,945 % betrug, 0,042 g Calciumoxyd. Man wird daher erst bei größeren Mengen von einem absichtlichen Zusatz reden können. *C. Mai.*

A. G. Stillwell: Analysen von spanischem Pfeffer. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 1603—1605.) — Die Untersuchung geschah nach den offiziellen A.-O.-A.-C.-Methoden. Auf Grund seiner Ergebnisse stellt der Verf. für die verschiedenen Sorten von spanischem Pfeffer folgende Normen auf: 1. Reiner Paprika bester Qualität (milde); er besteht nur aus den Fruchtschalen. Gesamtasche 7—8 %; wasserlösliche Bestandteile 6—7 %; wasserunlösliche aber säurelösliche Bestandteile bis 1,25 %; säurelöslich bis 0,30 %; flüchtiges Extrakt bis 1,10 %; nichtflüchtiges Extrakt 8—11,5 %; Rohfaser 15—16 %. 2. Paprika zweiter Qualität enthält neben Fruchtschalen einige Samen. Gesamtasche 6—8 %; wasserlöslich 2—5,5 %; wasserunlöslich aber säurelöslich 1,5—3,5 %; säurelöslich bis 1,0 %; flüchtiges Extrakt bis 1,25 %; nichtflüchtiges Extrakt 13—20 %; Rohfaser 14—22 %. 3. Geringste Qualität besteht fast nur aus Samen und Stielen: Gesamtasche 9—13 %; wasserlöslich 5—7 %; wasserunlöslich aber säurelöslich 2—4 %; säurelöslich bis 2,5 %; flüchtiges Extrakt 1—3 %; nichtflüchtiges Extrakt 16—21 %; Rohfaser 18—22 %. *C. A. Neufeld.*

Alexander Kossowicz: Die Zersetzung des französischen Senfes durch Bakterien und deren Bekämpfung. (Zeitschr. Landw. Versuchswesen in Österreich 1906, 9, 111—116.) — Bei einem französischen Senf, der aus schwarzen und weißen Senfsamen unter Zusatz von 2—4 %-igem Essig und einer Gewürzmischung durch Gärung hergestellt war, zeigte sich nach einigen Tagen eine Zersetzung unter Entwicklung von Gasblasen und Auftreten eines ranzigen Geruches und Geschmackes. Verf. konnte sowohl aus frisch gemahlenen als auch aus gut verschlossenen Senfproben zwei Spaltpilze gewinnen: 1. Bacillus sinapivorax; derselbe verflüssigt Gelatine, vergärt Glykose und zersetzt Senf unter Gasentwickelung. 2. Bacillus sinapivagus; von ihm werden Zuckerarten nicht vergoren, ebenso nicht Würze oder Bier. Dieser Pilz verfärbt den Senf und verschlechtert Geruch und Geschmack, hierbei tritt keine Gasentwickelung ein. Um das Aufkommen dieser Pilze im Senf zu verhindern, soll man das Senfpulver mit einer ½—1 %-igen Essigsäure ansetzen und durch kräftiges Rühren die Senfölbildung beschleunigen. Die Gewürze lasse man 12 Stunden in 4—5 %-iger Essigsäure liegen, ehe man sie dem Senf zusetzt. *J. Hasenbäumer.*

Wilhelm Scheitz: Ein Beitrag zur Kenntnis der im Safran vorkommenden Stoffe und eine neue Methode zur Wertbestimmung des Safrans. (Inaugural-Dissertation München 1906.) — Der Safran wird im Wassertrockenschranke scharf getrocknet, fein zerrieben und nochmals getrocknet. 5 g des Pulvers werden im Soxhlet'schen Apparat eine Stunde lang mit Petroläther entfettet, der der Papierpatrone anhaftende Petroläther durch Erwärmen im Wassertrockenschranke völlig verjagt und die Patrone dann zwei Stunden lang im Soxhlet'schen

Apparat mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt ein brauner Rückstand, der mit heißem Aceton aufgenommen wird. Die Lösung wird sorgfältig in ein Becherglas gespült, das bei 25 ccm eine Marke trägt und bis etwas über diese Marke mit Wasser gefüllt ist. Der Extraktionskolben wird mehrmals mit Aceton nachgespült, das Becherglas mit einem durchlochten Uhrglase bedeckt, das Aceton über kleiner Flamme auf dem Drahtnetze völlig weggekocht und dann die Flüssigkeit nach Zugabe von 5 ccm N.-Salzsäure etwa 15 Minuten, gegebenenfalls unter Ersatz des verdampfenden Wassers solange gekocht, bis sie die Höhe der Marke erreicht hat. Nach dem Erkalten wird von den abgeschiedenen, braunen, schmierigen Massen abfiltriert, das Filter mit wenig Wasser nachgewaschen und im schwach gelbgefärbten Filtrat nach genauer Neutralisation mit N.-Kalilauge der Zucker bestimmt. Hierzu werden je 25 ccm der getrennten Fehling'schen Lösung nach Verdünnung mit 50 ccm Wasser einmal aufgekocht, mit der zu prüfenden Flüssigkeit versetzt und vom Wiederbeginne des Siedens an zwei Minuten gekocht. Das Kupferoxydul wird dann in bekannter Weise reduziert und als Kupfer gewogen. Zur Berechnung des Safrangehaltes der untersuchten Probe aus dem gefundenen Kupfer dient folgende Tabelle:

Reiner Safran (Gatinais elect.)	Kupfer	Reiner Safran (Gatinais elect.)	Kupfer
5,0 g	0,2090 g	2,5 g	0,0614 g
4,5 „	0,1870 „	2,1 „	0,0476 „
4,0 „	0,1619 „	1,2 „	0,0264 „
3,5 „	0,1120 „	1,0 „	0,0230 „
3,0 „	0,0828 „		

Die Zwischenwerte lassen sich mit annähernder Genauigkeit durch Interpolieren finden. Als Mittelwert für eine gute Handelsware kann man etwa 0,173 g Kupfer für 5 g Safran annehmen. *C. Mai.*

E. O. v. Lippmann: Über ein Vorkommen von Vanillin. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 4147.) — Aus dem Rückstande alkoholisch-ätherischer Extrakte von Dahlienknollen war mittels heißen Ligroins ein Auszug von starkem Vanille-Geruch gewonnen, in dem sich nach mehr als zehnjährigem Stehen sternförmige Nadeln gebildet hatten, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin sich als reines Vanillin erwiesen. Daß aus Dahlienknollen „un arome analogue à celui de la vanille" zu erhalten ist, hat bereits Payen (Annal. de Chim. 1823, **24**, 209) kurz erwähnt. *G. Sonntag.*

Spirituosen und Essig.

H. Mastbaum: Die Branntweinfrage vor dem VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906. (Revista de Chimica pura e applicada 1906, **2**, 241—248.) — Dem VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom 1906 lagen drei Mitteilungen über die Branntweinfrage von Barbet-Paris, Rocques-Paris und Mastbaum-Lissabon vor. In dem Hauptpunkte, daß die Festsetzung einer oberen oder unteren Grenze für die Gesamtmenge der „Verunreinigungen" (Nebenbestandteile), wie sie z. Z. in Brasilien gesetzliche Kraft hat — nach brasilianischem Gesetz sind Cognacs, Whiskys, Rums, Genèvres und andere alkoholische Getränke, die mehr als 3 g „Verunreinigungen" (Aldehyde, Ester, Furfurol, höhere Alkohole, Essigsäure u. s. w.) pro 1000 ccm absoluten Alkohol enthalten, als gesundheitsschädlich verboten — in Anbetracht der Unsicherheit der Analysenergebnisse durchaus unzweckmäßig ist, herrschte vollkommene Einigkeit, und es wurde

darum der folgende von dem Verf. gemachte, von André-Brüssel modifizierte Vorschlag angenommen: 1. „Es empfiehlt sich nicht, obere oder untere Grenzen für die Gesamtmenge der Nebenbestandteile der Branntweine festzusetzen. 2. In Zukunft werden sich für gewisse Gruppen von Nebenbestandteilen, so für die höheren Alkohole, die Aldehyde, die ätherischen Öle, Grenzen festsetzen lassen, sobald exakte Methoden für ihre Bestimmung bekannt sein werden." Die Existenz derartiger Methoden genügt indes, wie der Verf., ein energischer Gegner des zweiten Satzes, ausführt, keineswegs; es müssen vielmehr auch analytisch-statistische Untersuchungen in viel größerem Umfange als bisher vorliegen, ehe gesetzliche Vorschriften erlassen werden können. *Werner Mecklenburg.*

Heywood Scudder und **Robert B. Riggs:** Der Nachweis von Methylalkohol. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 1202—1204.) — Der von Leach und Lythgoe vorgeschlagene Nachweis des Methylalkohols durch Oxydation der Lösung mittels einer heißen Kupferspirale und Nachweis des Formaldehyds durch Erhitzen mit Milch und eisenchloridhaltiger Säure ist in Gemischen nicht allgemein anwendbar, weil auch schon 10%-ige wässerige Lösungen von Äthylalkohol, Essigsäure und Aceton bei der Probe eine Violettfärbung geben, die derjenigen mit Methylalkohol mehr oder weniger ähnlich ist. Die Ursache davon ist die allzugroße Empfindlichkeit der Reaktion und die Bildung geringer Mengen von Formaldehyd bei der Oxydation vieler organischen Verbindungen. Die Verff. schlagen daher für den Nachweis von Methylalkohol folgende einfache Modifikation des Verfahrens von Sanglé-Ferrière-Cuniasse vor, welche 2—3% Methylalkohol in Äthylalkohol erkennen läßt: 10 ccm der wässerigen Lösung versetzt man mit 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm gesättigter Kaliumpermanganatlösung. Man hält die Temperatur der Lösung auf 20 bis 25° und gibt nach zwei Minuten Schwefelsäure bis zur Entfärbung hinzu, kocht, bis der Geruch nach Schwefliger Säure und Acetaldehyd verschwunden ist, und weist dann den Formaldehyd mit der Resorcinprobe nach. Wenn nur ein rosafarbener Ring aber keine Flockenausscheidung auftritt, so kann eine solche nach 1—2-stündigem Stehen und Erhitzen der oberen Schicht bis zum Sieden erhalten werden. Der zuerst gebildete Ring ist meist für das Vorhandensein von Methylalkohol genügend charakteristisch; im Falle des Zweifels mache man einen blinden Versuch mit Äthylalkohol; beim Auftreten von Flocken ist ein solcher unnötig. Wenn zu der zu prüfenden Flüssigkeit das gleiche Volumen konzentrierter Salzsäure und 2 Tropfen 0,5%-ige Resorcinlösung gegeben werden, so treten die charakteristischen Flocken nach 1—2 Minuten langem Sieden nur auf, wenn mindestens 5% Methylalkohol zugegen sind, dagegen hat dieses Verfahren den Vorteil, daß eine Dunkelfärbung der Lösung durch Überhitzung oder Verkohlung, wie sie bei Verwendung von Schwefelsäure öfter auftritt, vermieden wird. *C. A. Neufeld.*

H. Mastbaum: Der Essig in Portugal und einige Bemerkungen über die Methoden der Essiganalyse. (Revista de Chimica pura e applicada 1907, 3, 152—154.) — Nach portugiesischem Gesetz darf zu Genußzwecken allein der aus Wein gewonnene Essig verwendet werden; nur in der Konservenindustrie ist der Gebrauch reiner Essigsäure zulässig. — Die unmittelbare Veranlassung zu den auf Veranlassung des Verf.'s von L. Roquette ausgeführten Analysen, die sich auf 20 Proben von im Handel befindlichen Essig und auf 17 authentische Proben erstreckten, gab die Beobachtung, daß im Essig häufig größere Mengen von Kupfer, als das Gesetz zuläßt, also mehr als 1 mg im Liter, enthalten sind. In der folgenden Tabelle (S. 242) sind erstens die Analysen der 17 authentischen Proben, deren keine die Permanganatreaktion gab, und zweitens die Mittel- und Grenzwerte der Analysen der Handelssorten angegeben.

Weinessig-Analysen.

	No.	Spezif. Gewicht $\frac{15^0}{15^0}$	Gesamtsäure %	Alkohol	Extrakt	Asche	Stickstoff	Fixe Säuren	Gummi	Kupfer	Phosphorsäure	Reduzierende Substanzen	Aromatische Substanzen	Lösliche Alkalität	Unlösliche Alkalität	Gesamt-Alkalität	Glycerin	Gesamt-Weinsäure
				Gramm in 1 Liter														
Bestimmt reine Weinessige	1	1,0196	9,48	21,6	22,63	2,86	0,10	1,26	2,41	0,0021	0,24	1,33	0	15,4	13,6	29,0	5,48	0,87
	2	1,0203	9,42	1,6	17,35	1,73	0,08	1,80	1,46	—	0,25	2,13	0	6,6	9,0	15,6	—	—
	3	1,0190	8,22	1,3	16,93	2,39	0,08	1,86	2,00	—	—	2,79	0	13,4	10,2	23,6	—	—
	4	1,0219	8,10	7,3	28,83	3,96	0,11	2,40	4,40	Spuren	0,31	2,00	0	17,8	17,4	35,2	5,37	1,23
	5	1,0128	7,38	38,7	24,36	2,70	0,08	1,50	2,89	„	0,23	0,89	0	12,8	11,2	24,0	5,74	0,90
	6	1,0106	7,26	0	14,34	2,16	0,10	1,50	1,75	—	—	3,23	0	11,2	10,2	21,4	—	—
	7	—	6,96	9,0	32,49	3,84	0,27	1,08	4,00	0,0020	0,35	6,59	0	18,8	16,0	34,8	4,94	—
	8	1,0209	6,30	6,9	38,04	8,77	0,26	0,72	6,62	Spuren	0,35	3,18	0	20,8	37,4	58,2	4,52	—
	9	1,0180	6,30	14,8	33,87	5,70	0,18	0,72	4,38	0,0015	0,39	1,58	0	44,2	22,2	67,4	5,75	—
	10	1,0140	6,00	26,0	28,12	4,76	0,15	1,20	4,07	0,0022	0,34	3,47	0	33,0	20,8	53,8	5,19	0,94
	11	1,0169	5,88	25,1	33,60	7,13	0,14	0,54	5,22	0,0010	0,33	2,34	0	46,6	40,0	86,6	5,69	0,28
	12	1,0136	5,42	6,7	14,90	2,84	0,14	0,72	2,58	0,0100	0,21	1,82	0	14,4	14,4	28,8	3,83	—
	13	1,0065	5,10	55,7	20,48	2,61	0,11	1,32	2,80	Spuren	0,18	0,92	0	14,0	11,6	25,6	6,33	0,90
	14	1,0066	5,10	55,7	20,00	2,62	0,10	1,50	2,64	„	0,21	0,97	0	13,4	11,6	25,0	5,88	0,80
	15	1,0130	4,98	48,0	31,24	7,84	0,17	0,54	4,41	0,0010	0,34	2,68	0	68,0	34,0	102,0	5,13	0,28
	16	1,0155	4,74	0,8	21,02	2,63	—	1,08	2,03	—	—	1,74	0	10,6	11,6	22,2	—	—
	17	1,0158	4,68	0	19,56	2,35	—	1,08	2,09	—	0,22	2,62	0	10,4	10,4	20,8	—	—
Zwanzig Handelssorten	Niedrigst	1,0100	4,38	1,12	12,68	2,69	0,07	0,12	1,30	Spuren	0,10	Spuren	0	18,0	13,0	26,0	—	—
	Höchst	1,0220	7,86	25,80	26,02	4,47	0,30	2,22	4,05	0,0060	0,29	3,57	0	28,4	30,6	51,2	—	—
	Mittel	1,0157	6,08	11,90	18,97	3,48	0,15	0,95	2,75	0,0020	0,16	1,77	0	17,4	18,7	36,4	—	—

Werner Mecklenburg.

H. Hanow: Fortschritte in der Spiritus- und Preßhefefabrikation. (Chem.-Ztg. 1906, 30, 1067—1071.)

Gebrauchsgegenstände.

Kautschukwaren.

Rud. Ditmar: Über den Schmelzpunkt verschiedener Kautschuksorten und die dabei eintretenden Erscheinungen. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 670—671.) — Kleine Stücke der betreffenden Kautschukprobe wurden mit feinem Draht an der Kugel des Thermometers befestigt, und dieses in einem leeren Reagensrohr im Schwefelsäurebade sehr langsam erhitzt. Wie aus den tabellarisch angeführten Untersuchungsergebnissen einer Reihe von Rohgummisorten und gereinigten Kautschukproben hervorgeht, ist der Schmelzpunkt nicht allein vom Harzgehalt abhängig, sondern er kann auch noch wesentlich durch andere Verunreinigungen beeinflußt werden. Keinesfalls muß Kautschuk bei der betreffenden Vulkanisationstemperatur schmelzen. Die Schwefeladditionsfähigkeit beim Vulkanisieren ist vom Schmelzpunkt des Kautschuks unabhängig. *C. Mai.*

Rud. Ditmar: Vulkanisation, Reißfestigkeit, Oxydation, gebundener Schwefel und Theorie des regenerierten Gummis. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 608—609.) — Regenerierter Kautschuk vermag kein Nitrosit zu bilden. Auch die Turgeszenz des regenerierten Kautschuks weicht vollständig von der des wirklichen Kautschuks ab. Das Kautschukmolekül muß also durch das Regenerationsverfahren tiefgreifende Veränderung erlitten haben. Während der wirkliche Kautschuk imstande ist, 33,11 % Schwefel zu binden, vermag regenerierter Kautschuk nur 12,52 % Schwefel zu binden. *C. Mai.*

Fritz Frank und **Eduard Marckwald:** Über entharzte Kautschuke. I. Mitteilung. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 366—368.) — Das von den Rheinischen Gummiwerken A. G. Antwerpen und Mainz in den Großbetrieb eingeführte Entharzungsverfahren für Kautschuk wurde mit folgendem Ergebnis geprüft: Der spezifische Geruch der Rohware geht verloren. Die Klebrigkeit der Rohware verliert sich durch die Extraktion vollständig, wodurch die Mischbarkeit erleichtert und die Rohware kerniger wird. Die Festigkeit der aus den extrahierten Kautschuken — auch typisch schlechter Qualitäten — erhaltenen vulkanisierten Waren wird fast durchgehends bedeutend, teilweise auf 50 % und mehr gesteigert. Die Kontrolle bei Lieferungen wird für den Produzenten und den Konsumenten erleichtert. *C. Mai.*

Rud. Ditmar: Über den Einfluß von Waschwasser auf den Kautschuk. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 392—393.) — Es wurde der Einfluß untersucht, den die in dem zum Waschen des Rohkautschukes benutzten Brunnenwasser enthaltenen Stoffe auf die Vulkanisation ausüben. Für die Dampfdruckvulkanisation hat z. B. ein kochsalzhaltiges Wasser keinen schädigenden Einfluß; auf die Trockenvulkanisation dagegen kann schon eine Spur Kochsalz schädigend wirken. Diese schädigende Wirkung scheint auf der Bildung von Bleichlorid zu beruhen. Noch vernichtender als Kochsalz wirkt Magnesiumchlorid auf den Kautschuk ein. *C. Mai.*

Rud. Ditmar: Über den Einfluß von Baryumsulfat auf die Dampfdruckvulkanisation und Oxydation des Kautschuks. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 418—419.) — Dehnung und Elastizität des Kautschuks werden durch Baryumsulfat kaum beeinflußt. Erhöhter Zusatz von Baryumsulfat erhöht die Oxydationsfähigkeit des Kautschuks; die Oxydationssteigerung verläuft sehr regelmäßig bis zu einem Zusatz von 4 % Baryumsulfat und fällt von da wieder ab. *C. Mai.*

Rud. Ditmar: Über Schwefelbestimmungen nach Professor Dennstedt, angewendet auf vulkanisierten Kautschuk und auf Faktis. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 497—498.) — Das Schwefelbestimmungsverfahren nach Dennstedt (Anleitung zur vereinfachten Elementaranlyse von M. Dennstedt, Hamburg, Otto Meißner), das gleichzeitig die Bestimmung des Chlors gestattet, eignet sich besonders zur Faktisbestimmung, sowie zur Schwefelbestimmung in kalt und heiß vulkanisierten Waren ohne Zusatz. Für Waren mit anorganischen Zusätzen, wie Blei, Goldschwefel, Calciumcarbonat ist das Verfahren dagegen vorläufig nicht anwendbar. *C. Mai.*

A. Martens: Antimonhaltige Gummiringe. (Bericht über die Tätigkeit des Kgl. Materialprüfungsamtes Groß-Lichterfelde 1905, 31.) — Zur Prüfung der Verwendbarkeit antimonhaltiger Kautschukringe und -scheiben zum Verschluß von Milch-, Bier- und Mineralwasserflaschen wurden Versuche darüber angestellt, ob und in welcher Menge Antimon durch die Getränke gelöst werden und gesundheitsschädliche Wirkungen haben kann. Die Verschlußringe enthielten außer 2—4 % Antimon noch etwa 2 % Quecksilber in Form von Zinnober. Aus Dauerversuchen ergab sich, daß auch nach wochenlanger inniger Berührung dieser Verschlüsse mit den Flüssigkeiten keine nachweisbaren Mengen Metall in die Getränke übergehen. *C. Mai.*

Der Guayule-Kautschuk. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 416—417.)

Fritz Frank und **E. Marckwald:** Harzgehalt des Rohkautschuks. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 467—468.)

Alois Wagner: Eigenschaften und Reaktionen einiger Kautschukharze. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 498.)

Rud. Ditmar: Einiges über Kautschukharze. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 669—670.)

Fritz Eduardoff: Die Einwirkung von Jod und Brom auf die „Kautschuksubstanz" und die Harze aus dem Latex des Ficus Holstii und einer anderen Ficus-Art. (Gummi-Ztg. 1907, **21**, 635—636.)

Patente.

Dr. Paul Alexander in Charlottenburg und **Dr. Fritz Frank** in Berlin: Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk. D.R.P. 171037 vom 30. Juni 1903. (Patentbl. 1906, **27**, 1281.) — Das Verfahren bezweckt die Wiederbelebung von Altgummi und Gummiabfällen und beruht auf der Beobachtung, daß der freie Schwefel deren Eigenschaften beeinträchtigt. Die Erfindung besteht nun darin, daß man das in dem Altgummi bezw. Abfällen enthaltene ungeschwefelte Kautschukmolekül vor dieser schädlichen Einwirkung des Schwefels durch solche Stoffe schützt, die der Kautschuksubstanz gegenüber indifferent sind, aber Schwefel aufnehmen und durch Vereinigung mit dem letzteren der vulkanisierten Kautschuksubstanz ähnliche Produkte liefern. Derartige Stoffe sind z. B. Kautschukharze, billige Rohkautschuksorten, Guayule, Pontianac, Factis liefernde Öle und besonders auch die viel organisch gebundenen Schwefel enthaltenden Asphalte. Die Güte des Produkts wird wesentlich durch die Innigkeit der Mischung bedingt, und das Verfahren wird daher zweckmäßig bei dem Regenerierungsverfahren angewendet, das auf Herauslösung der Kautschuksubstanz aus dem Altgummi beruht.

Adolf Kittel in Wien: Verfahren zur Wiederbrauchbarmachung von vulkanisierten Gummiabfällen. D.R.P. 172866 vom 22. November 1903. (Patentbl. 1906, **27**, 1767.) — Um vulkanisierte Gummiabfälle unter Verwendung von schwefelbindenden Stoffen wieder brauchbar zu machen, werden die zerkleinerten Gummiabfälle mit Stoffen, wie z. B. kohlensauren Alkalien oder Ätzalkalien, in pulverförmigem, trocknem Zustande gemengt, worauf die erhaltene Masse zu Kuchen gepreßt, und in gepreßtem Zustande einer Temperatur von 220—280° C durch 2—3 Stunden je nach der Art des zu verwendenden Materials ausgesetzt wird. Bei der Verarbeitung von vulkanisierten Gummiabfällen mit besonders hohem Gehalt an Füllstoffen kann man der Masse außer den genannten Reagenzien Harze in Pulverform zusetzen.

Frank Gregory Walker in Liverpool: Metallisch elastischer Stoff, bestehend aus der innigen Verbindung von Kautschuk, Guttapercha oder ähnlichen Stoffen mit feinen metallischen Spänen. D.R.P. 172382 vom 29. März 1905. (Patentbl. 1906, **27**, 1716.) — Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Kautschuk oder

Guttaperchamassen verwendete man bisher Metallfeilspäne, Drähte, Stücke u. s. w. Gemäß vorliegender Erfindung werden nun faserartige Metallspäne (Stahl- oder Eisenspäne) nämlich Drehspäne verwendet, die in verfilztem Zustand der kittartigen Kautschukmasse beigemischt werden, so daß ein inniger Zusammenhang zwischen den Metallspänen und dem Kautschuk erreicht wird. Die Verarbeitung erfolgt in der für Kautschukmassen bekannten Weise durch Formen, Pressen u. s. w.

Gesellschaft Le Pneu Cuir Samson Allemand in Paris: Warm anzuwendendes Klebemittel zum Aufkleben von Lederschutzreifen auf Gummireifen. D.R.P. 170933 vom 31. Januar 1903. (Patentbl. 1906, **27**, 1326.) — Das Klebemittel wird dadurch erhalten, daß man Paragummi in Benzin oder einem ähnlichen Kohlenwasserstoff auflöst und mit dieser Lösung pulverförmiges Trioxymethylen verrührt, bis eine vollkommen homogene Mischung entstanden ist. Statt das Trioxymethylen mit der Kautschuklösung zu vermischen, kann man es auch beim Aufleimen des Reifens aufstreuen. Das Klebemittel hat vor den bekannten den Vorzug, daß es keine gesundheitsschädlichen Dämpfe entwickelt. *A. Oelker.*

Metalllegierungen und Metallgeräte.

G. Giusti: Beitrag zum Studium über die Bestimmung des Bleis in Legierungen von Zinn und Blei. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1905, **38**, 820—831). — Verf. empfiehlt die von Grimaldi (Staz. sperim. agrar. Ital. 1904, **37**, 1026) vorgeschlagene Bestimmung des Bleis in Zinnlegierungen durch Ermittelung des spez. Gewichts für die Zwecke der Praxis. Besonders geeignet ist diese Methode bei Legierungen mit einem Bleigehalt von 10—15 % und spez. Gewichten zwischen 7,6—7,7. Nach den italienischen Vorschriften ist jede Zinnlegierung mit einem spez. Gewicht über 7,7 wegen zu hohen Bleigehaltes zu beanstanden. Bei der Untersuchung von 17 Proben Konservenbüchsen, Schachteln und dergl. fand Verf. bis zu 66 % Blei. Verf. hat schließlich aus reinem Zinn und Blei Legierungen zusammengeschmolzen, um die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht und Bleigehalt festzulegen. und dabei im allgemeinen übereinstimmende Zahlen mit denen früherer Forscher gefunden. *W. Roth.*

Arthur Westerkamp: Elektrolytische Bestimmung des Bleies in Zinn-Bleilegierungen und Weißblechen. (Arch. Pharm. 1907, **245**, 132—139.) — I. Die fein geraspelte Legierung wird mit 3 Teilen Natriumcarbonat und 3 Teilen Schwefel im Porzellantiegel geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser aufgenommen, die Lösung des Natriumsulfostannats vom Bleisulfid abfiltriert, letzteres in konzentrierter Salpetersäure gelöst und das Blei aus dieser Lösung elektrolytisch mit 0,2 Amp. und 2—3 V. an einer Platindrahtnetzanode von Cylinderform als Superoxyd innerhalb 12 Stunden abgeschieden. Die Anode wird nach beendeter Elektrolyse geglüht und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Durch Hintereinanderschalten mehrerer Elektrodenpaare können mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausgeführt werden. — II. Bei Anwendung von Salpetersäure zur Trennung von Zinn und Blei bleibt von letzterem etwas in Form von Bleistannat mit dem Zinn verbunden und zwar um so mehr, je verdünnter die Salpetersäure ist. Bei Anwendung von roter rauchender Salpetersäure (1,52) weichen die Ergebnisse nur um 0,07—0,09 % von der Wirklichkeit ab; bei 25 %-iger Salpetersäure entstehen Abweichungen von 0,3 %, bei Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 solche von etwa 0,12 %. Man verfährt am besten so, daß etwa 0,5 g der feingeraspelten Legierung in einer mit Trichter bedeckten Porzellanschale mit etwa 2—3 ccm roter rauchender Salpetersäure (1,52) versetzt werden; nach viertelstündiger Einwirkung in der Kälte werden 2—3 Tropfen verdünnter Salpetersäure zugefügt und das dabei entstehende blumenkohlartige Gebilde noch 1/4 Stunde lang auf dem Wasserbade mit 10—15 ccm verdünnter Salpetersäure behandelt. Nach dem Erkalten wird die Bleinitratlösung abfiltriert, der Niederschlag solange mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Bleinitrat mehr nachweisbar ist, und aus der Lösung dann das Blei wie oben elektrolytisch abgeschieden. — III. Zur Untersuchung der Verzinnung von Weißblech kratzt man mit dem Messer

eine möglichst feine Schicht herunter, behandelt diese in obiger Weise und scheidet das Blei aus seiner Nitratlösung elektrolytisch als Superoxyd ab. Da mit dem abgekratzten Zinnüberzug mehr oder weniger Eisen mit in Lösung geht, so muß man das Verhältnis von Blei zu Zinn kennen, weshalb bei Weißblechen eine Zinnbestimmung nötig ist. Wenn die Eisenmenge nicht zu groß ist, übt sie keinen wesentlichen Einfluß auf die elektrolytische Bleibestimmung aus. Der Eisengehalt kann nach der elektrolytischen Bleiabscheidung gewichtsanalytisch bestimmt werden. Zur Bestimmung des Zinnes wird der nach der Behandlung des Zinnüberzuges mit rauchender Salpetersäure auf dem Filter bleibende Rückstand getrocknet, mit Soda und Schwefel geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt, der geringe Bleisulfidrückstand unberücksichtigt gelassen, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, ein aliquoter Teil davon mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht und die Flüssigkeit bei 0,2—0,3 Amp und 2—3 V. 12 Stunden in üblicher Weise elektrolysiert. Wenn das Eisen bestimmt wird, kann die Zinnbestimmung unterbleiben. *C. Mai.*

Zündwaren.

A. Siemens: Zur Kenntnis des Phosphors und der Schwefelphosphorverbindungen. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 263—264 und 271—272.) — Nach L. Vignon (Compt. rend. 1905, **140**, 1449) soll beim Überleiten von reinem Wasserstoff über technische wie über chemisch reine Phosphorsulfide keine Zersetzung eintreten und der Wasserstoff weder bei der Berührung mit Luft phosphoreszieren noch mit grüner Flamme brennen. Dagegen treten diese Reaktionen sofort auf, wenn freier gelber Phosphor zu 2 % oder weniger den Sulfiden zugesetzt wird. Verf. ist der Ansicht, daß der von Vignon als rein bezeichnete Wasserstoff doch hinreichende Mengen Sauerstoff enthielt, um mit dem zugesetzten freien Phosphor das von Jungfleisch gefundene niedere, leicht flüchtige Oxyd zu bilden. Wirklich reiner Wasserstoff hätte nur äußerst geringe Mengen Phosphor mit sich führen können, die kein deutliches Phosphoreszieren, sondern nur ein kaum wahrnehmbares Glimmen hätten hervorrufen können. Es ist ein bestimmter Sauerstoffgehalt unbedingt erforderlich, sonst würden bei Anwendung eines völlig indifferenten Gases nach diesem Verfahren selbst große Mengen freien Phosphors nur unvollkommen nachgewiesen werden können. *C. Mai.*

R. Ganz: Über völlig phosphor- und bleifreie Zündwaren. (J. D. Riedel's Berichte 1905; Chem.-Ztg. 1905, **29**, Rep. 331.) — Durch Oxydation von zwei Molekülen unterschwefligsaurem Natrium mit zwei Molekülen Kupferchlorid erhält man Kupferchlorür und tetrathionsaures Natrium. Verwendet man dagegen nur die Hälfte der angegebenen Menge Kupferchlorid oder noch weniger und setzt dann dem so erhaltenen Produkt Baryumchlorid hinzu, so entsteht unter Reduktion des Kupferoxyds zu Oxydul nach der Gleichung $CuCl_2 + 2 Na_2S_2O_3 + BaCl_2 = 4 NaCl + CuBaS_4O_6$ ein weißgelber Niederschlag, das sogenannte Cuprobaryumpolythionat, das nach den Feststellungen des Verf.'s im Jahre 1898 genügend reaktionsfähig ist, um damit hergestellte Streichhölzer leicht zu entzünden. — Dieses Cuprobaryumpolythionat reagiert nun mit Schwefel unter Bildung von Sulfocuprobaryumpolythionat oder Cuprobaryumhexathionat. — Dieser Körper soll alle Eigenschaften besitzen, welche zu einer erfolgreichen Fabrikation von Zündhölzern erforderlich sind, und Verf. hofft daher, mit Hilfe des mittels Sulfocuprobaryumpolythionats hergestellten Zündsalzgemisches die Verwendung des giftigen Phosphors überflüssig zu machen und damit die gefürchtetste der Gewerbekrankheiten, die Phosphornekrose, aus der Welt zu schaffen. *A. Oelker.*

C. Bender: Über die Untersuchung von Zündmassen. (Chem. Industrie 1905, **28**, 679—682). — Verf. empfiehlt bei der Untersuchung von Zünd-

massen, Zündpillen und dergleichen vor allem das Mikroskop zu benutzen. Bei der Untersuchung einer Zündmasse extrahierte Verf. zunächst die ganzen Zündbänder im Soxhlet-Apparat, wobei der abdestillierte Äther wie der Rückstand deutlichen Phosphorgeruch zeigten. Der Ätherrückstand enthielt Paraffin, dessen Natur durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Ermittelung des Schmelzpunktes erkannt werden konnte, ferner noch Lack. Die Zündbänder wurden dann am Rückflußkühler unter Durchleiten von Kohlensäure gekocht, wobei Phosphorkügelchen erhalten wurden, die gesammelt und gewogen werden konnten. Alsdann wurde das Gewicht der abgewaschenen und getrockneten Bänder bestimmt und aus der Differenz ihres ursprünglichen Gewichts — dem Gewicht des (Paraffins, Lack, leere Bänder) das Gewicht der Zünder ermittelt. Man filtriert das mit den Bändern gekochte Wasser, trocknet bei 100°, wägt behufs Bestimmung etwa vorhandener organischer Bestandteile, glüht, wägt wieder und ermittelt so den Gehalt an sogenannten Füllmassen wie Schwerspat, Kieselgur, Zinkweiß, Quarz, Glasmehl, Kalkstein und Traganth. Ferner wird ein Teil der Lösung mit Oxalsäure eingedampft, geglüht, der Glührückstand mit Salzsäure aufgenommen, geglüht und gewogen. Im gelösten Rückstand wird das Chlor mit Silberlösung titriert; behufs Prüfung auf lösliche Chlormetalle reduziert man die Lösung mit Zink und Schwefelsäure oder Essigsäure und ermittelt das Chlor von etwa vorhandenem Kaliumchlorat, worauf man auf Kalium in der üblichen Weise mit Platinchlorid prüft. Zur Bestimmung des Gummis dampft man einen Teil der Lösung ein, trocknet, wägt und zieht von dem Gewicht das des Kaliumchlorats ab. Man kann den Phosphor auch so ermitteln, daß man die Zündbänder mit Brom bis zur völligen Zersetzung stehen läßt, dann mit Wasser und Salzsäure übergießt, vom ausgeschiedenen Paraffin abfiltriert, mit Salpeter und Salpetersäure verdampft, glüht, mit Salpetersäure aufnimmt und dann mit Magnesiamixtur bezw. Molybdänlösung in bekannter Weise fällt. Verf. weist noch darauf hin, daß man beim Ablösen der Zündpillen von den Bändern und Streifen vorsichtig sein muß, damit keine Explosionen eintreten. Eine vom Verf. untersuchte Zündmasse sollte ein Gemenge von gewöhnlichem Phosphor, Kaliumchlorat, Gummi, Ultramarin und Lycopodium sein; zwei Zündmassen enthielten neben Paraffin (in der Zündmasse selbst), Kaliumchlorat und Gummi roten Phosphor und Calciumsulfat bezw. Schwefelantimon. *W. Roth.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Preußen. Bekanntmachung des Ministeriums der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten vom 8. Juni 1907, betr. die Kommissionen für die Prüfungen der Nahrungsmittelchemiker für die Zeit vom 1. April 1907 bis Ende März 1908. (Deutscher Reichsanzeiger und Königlich Preußischer Staatsanzeiger No. 140 vom 13. Juni 1907.)

A. Vorprüfung.

1. Prüfungskommission an der Königlichen Technischen Hochschule in **Aachen**: Vorsitzender: Oberregierungsrat Busenitz. Examinatoren: die Professoren der Chemie Geheimer Regierungsrat Dr. Classen und Dr. Bredt, der Dozent der Botanik, Professor Dr. Wieler und der Professor der Physik, Geheimer Regierungsrat Dr. Dr.-Ing. Wüllner.

2. Prüfungskommission an der Königlichen Universität in **Berlin**: Vorsitzender: der Verwaltungsdirektor der Königlichen Charité, Geheimer Regierungsrat Pütter. Examinatoren: der Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut und außerordentliche Professor, Geheimer Regierungsrat Dr. Gabriel, der ordentliche Professor der Botanik, Geheimer Regierungsrat Dr. Engler und der ordentliche Honorarprofessor der Physik an der Universität und Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Geheimer Regierungsrat Dr. Warburg.

3. Prüfungskommission an der Königlichen Technischen Hochschule in **Berlin**: Vorsitzender: der Oberverwaltungsgerichtsrat Arnold. Examinatoren: die Professoren

der Chemie Dr. Erdmann und Geheimer Regierungsrat Dr. Liebermann, der Dozent der Botanik, Professor Dr. Müller und der Professor der Physik Dr. Kurlbaum.

4. Prüfungskommission an der Königlichen Universität in **Bonn**: Vorsitzender: der außerordentliche Professor, Geheimer Medizinalrat Dr. Ungar (vertretungsweise). Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Anschütz, der Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut, Privatdozent, Professor Dr. Kippenberger, der ordentliche Professor der Botanik, Geheimer Regierungsrat Dr. Strasburger und der ordentliche Professor der Physik Dr. Kayser.

5. Prüfungskommission an der Königlichen Universität in **Breslau**: Vorsitzender: der Universitätskuratorialrat, Oberregierungsrat Schimmelpfennig. Examinatoren: die ordentlichen Professoren der Chemie, Geheimrat Regierungsrat Dr. Ladenburg und Dr. Gadamer, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Pax und der ordentliche Professor der Physik Dr. Lummer.

6. Prüfungskommission an der Königlichen Universität in **Göttingen**: Vorsitzender: der Universitätskurator, Geheimer Oberregierungsrat Dr. Osterrath. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie, Geheimer Regierungsrat Dr. Wallach, der außerordentliche Professor der Agrikulturchemie, Geheimer Regierungsrat Dr. Tollens, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Peter und der ordentliche Professor der Physik, Geheimer Regierungsrat Dr. Riecke.

7. Prüfungskommission an der Königlichen Universität in **Greifswald**: Vorsitzender: der Universitätskurator, Professor Dr. Irmer. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Auwers, der außerordentliche Professor der Chemie Dr. Scholtz, der ordentliche Professor der Physik Dr. Mie und der ordentliche Professor der Botanik Dr. Schütt.

8. Prüfungskommission an der Königlichen Universität in **Halle a. S.**: Vorsitzender: der Geheime Medizinalrat Dr. Risel. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie, Geheimer Regierungsrat Dr. Volhard, der außerordentliche Professor der Chemie und Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut Dr. Vorländer (vertretungsweise), der ordentliche Professor der Botanik Dr. Klebs und der ordentliche Professor der Physik, Geheimer Regierungsrat Dr. Dorn.

9. Prüfungskommission an der Königlichen Technischen Hochschule in **Hannover**: Vorsitzender: der Regierungs- und Geheime Medizinalrat Dr. Gürtler. Examinatoren: die Professoren der Chemie Dr Seubert und Dr. Behrend, der Professor der Botanik Dr. Heß und der Professor der Physik Dr. Precht.

10. Prüfungskommission an der Königlichen Universität in **Kiel**: Vorsitzender: der Konsistorialrat Lampe. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Harries, der außerordentliche Professor der Chemie Dr. Rügheimer, der ordentliche Professor der Botanik, Geheimer Regierungsrat Dr. Reinke und der ordentliche Professor der Physik, Geheimer Regierungsrat Dr. Lenard.

11. Prüfungskommission an der Königlichen Universität in **Königsberg** i. Pr.: Vorsitzender: der Regierungs- und Geheime Medizinalrat Dr. Katerbau. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Klinger, der außerordentliche Professor der Chemie Dr. Partheil, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Luerssen und der ordentliche Professor der Physik Dr. Schmidt.

12. Prüfungskommission an der Königlichen Universität in **Marburg**: Vorsitzender: der Universitätskurator, Geheimer Justizrat Dr. Schollmeyer. Examinatoren: die ordentlichen Professoren der Chemie, Geheimen Regierungsräte Dr. Zincke und Dr. Schmidt, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Meyer und der ordentliche Professor der Physik Dr. Richarz.

13. Prüfungskommission an der Königlichen Universität in **Münster** i. W.: Vorsitzender: der Regierungs- und Geheime Medizinalrat Dr. Krummacher. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie, Geheimer Regierungsrat Dr. Salkowski, der ordentliche Professor der Nahrungsmittelchemie, Geheimer Regierungsrat Dr. König, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Zopf und der ordentliche Professor der Physik Dr. Heydweiller.

B. Hauptprüfung.

1. Prüfungskommission in **Aachen**: Vorsitzender Oberregierungsrat Busenitz. Examinatoren: die Professoren der Chemie, Geheimer Regierungsrat Dr. Classen und Dr. Bredt und der Dozent der Botanik, Professor Dr. Wieler.

2. Prüfungskommission in **Berlin**: Vorsitzender: der vortragende Rat im Ministerium der geistlichen Angelegenheiten, Geheimer Obermedizinalrat Dr. Dietrich. Examinatoren: der Dozent der Nahrungsmittelchemie an der Königlichen Technischen Hochschule, Geheimer Regierungsrat, Professor Dr. von Buchka, der Professor der Technischen Chemie an derselben Hochschule, Geheimer Regierungsrat Dr. Witt und der Professor der Botanik an der Königlichen Universität, Geheimer Regierungsrat Dr. Schwendener.

3. Prüfungskommission in **Bonn**: Vorsitzender: der außerordentliche Professor, Geheimer Medizinalrat Dr. Unger. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie

Dr. Anschütz, der Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut, Privatdozent, Professor Dr. Kippenberger und der außerordentliche Professor der Botanik Dr. Noll.

4. Prüfungskommission in **Breslau**: Vorsitzender: der Kreisarzt, Geheimer Medizinalrat, Professor Dr. Jacobi. Examinatoren: der außerordentliche Professor der Landwirtschaftlichen und Technologischen Chemie Dr. Ahrens, der ordentliche Professor der Chemie Dr. Gadamer und der außerordentliche Professor der Botanik Dr. Rosen.

5. Prüfungskommission in **Göttingen**: Vorsitzender: der Universitätskurator, Geheimer Oberregierungsrat Dr. Osterrath. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie, Geheimer Regierungsrat Dr. Wallach, der außerordentliche Professor der Chemie Dr. Polstorff und der ordentliche Professor der Botanik Dr. Berthold.

6. Prüfungskommission in **Greifswald**: Vorsitzender: der Universitätskurator, Professor Dr. Irmer. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Auwers, der außerordentliche Professor der Chemie Dr. Scholtz und der ordentliche Professor der Botanik Dr. Schütt.

7. Prüfungskommission in **Halle** a. S.: Vorsitzender: der Universitätskurator, Geheimer Regierungsrat Meyer. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie, Geheimer Regierungsrat Dr. Volhard, der Privatdozent der Chemie, Professor Dr. Baumert und der ordentliche Professor der Botanik Dr. Klebs.

8. Prüfungskommission in **Hannover**: Vorsitzender: der Regierungs- und Geheime Medizinalrat Dr. Gürtler. Examinatoren: der Leiter des städtischen Lebensmittel-Untersuchungsamts Dr. Schwartz, der Professor der Technischen Chemie an der Königlichen Technischen Hochschule Dr. Ost und der Professor der Botanik an dieser Anstalt Dr. Heß.

9. Prüfungskommission in **Kiel**: Vorsitzender: der Konsistorialrat Lampe. Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Harries, der außerordentliche Professor der Chemie Dr. Rügheimer und der ordentliche Professor der Botanik, Geheimer Regierungsrat Dr. Reinke.

10. Prüfungskommission in **Königsberg** i. Pr.: Vorsitzender: der Regierungs- und Geheime Medizinalrat Dr. Katerbau. Examinatoren: der außerordentliche Professor der Chemie Dr. Partheil, der Vorsteher der Versuchsstation des Ostpreußischen Landwirtschaftlichen Zentralvereins, Professor Dr. Klien, der ordentliche Professor der Agrikulturchemie Dr. Stutzer, welcher abwechselnd mit Professor Klien an den Prüfungen teilnimmt, und der ordentliche Professor der Botanik Dr. Luerssen.

11. Prüfungskommission in **Marburg**: Vorsitzender: der Universitätskurator, Geheimer Justizrat Dr. Schollmeyer. Examinatoren: der Vorsteher der Agrikulturchemischen Versuchsanstalt Dr. Haselhoff, der ordentliche Professor der Pharmazeutischen Chemie, Geheimer Regierungsrat Dr. Schmidt und der ordentliche Professor der Botanik Dr. Meyer.

12. Prüfungskommission in **Münster** i. W.: Vorsitzender: der Oberpräsidialrat a. D., Geheimer Oberregierungsrat von Viebahn. Examinatoren: der ordentliche Professor der Nahrungsmittelchemie, Geheimer Regierungsrat Dr. König, der außerordentliche Professor der Pharmazeutischen Chemie Dr. Kaßner und der ordentliche Professor der Botanik Dr. Zopf.

K. v. Buchka.

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes.

In Erledigung des Beschlusses des Ausschusses vom 1. März 1907 betreffend „Vergebung chemisch-analytischer Arbeiten im Wege des Submissionsverfahrens" ist am 8. Juli d. J. folgende Eingabe an die Reichs- und Staatsbehörden gemacht worden:

Ew. Exzellenz

erlaubt sich der unterzeichnete Ausschuß das Nachstehende ehrerbietigst vorzutragen:

In neuerer Zeit haben Verwaltungsbehörden wiederholt die vertrags- und regelmäßige Ausführung chemisch-analytischer Arbeiten für eine bestimmte Zeitdauer im Wege des Submissionsverfahrens verdungen.

Gleich der vertragsmäßigen Bestellung von Ärzten und Rechtsanwälten ist auch die vertragsmäßige Bestellung von chemischen Untersuchungsanstalten und deren Leitern zur regelmäßigen Ausführung der in einem bestimmten Zeitraume zu erledigenden chemisch-analytischen Arbeiten in hohem Grade Vertrauenssache; sie beruht auf einem Vertrauen, welches sich in erster Linie gründet auf die Zuverlässigkeit, auf die praktische Erfahrung und Sachkenntnis auf dem jeweilig in Frage kommenden speziellen Arbeitsgebiete, wie auf das gesamte Geschäftsgebahren der einzelnen Untersuchungsanstalten und ihrer Leiter.

Abgesehen hiervon erweist sich aber auch die Übertragung der Ausführung chemisch-analytischer Arbeiten an den Mindestfordernden schon deshalb als unzweckmäßig, weil die Honorarforderungen der Untersuchungsanstalten nicht nur von ihren verschiedenartigen Betriebsverhältnissen, sondern daneben auch von der Art und dem Umfange der Untersuchungsausführung

abhängig sind, welchen die Leiter der einzelnen Anstalten zu einer sachgemäßen Erledigung der erteilten Aufträge nach ihren auf den in Frage stehenden Spezialarbeitsgebieten gesammelten praktischen Erfahrungen für notwendig erachten.

Erfolgt die Übertragung der Arbeiten im Wege der Verdingung, so wird hierdurch diesen wissenschaftlichen Arbeiten gewissermaßen der Charakter handwerksmäßiger Leistungen aufgeprägt, welchen sie weder besitzen, noch auch besitzen sollen.

Der unterzeichnete Ausschuß hält die Beteiligung chemisch-analytischer Untersuchungsanstalten an den eben erörterten Verdingungen nicht mit den Standesinteressen für vereinbar und hat deshalb an die Mitglieder der durch ihn vertretenen Verbände, welchen weitaus die größte Zahl der Leiter staatlicher, kommunaler und selbständiger Untersuchungsanstalten angehört, das Ersuchen gerichtet, in Zukunft die Beteiligung an derartigen Verdingungen abzulehnen, gleichzeitig in seiner Sitzung vom 1./3. dieses Jahres beschlossen, an die behördlichen Zentralstellen die Bitte zu richten, von einer Beibehaltung des Ausschreibungsverfahrens in Zukunft Abstand nehmen und die ihnen unterstellten Verwaltungsbehörden mit entsprechender Anweisung geneigtest versehen zu wollen.

Ew. Exzellenz diese Bitte zu einer wohlwollenden Berücksichtigung empfehlend, verharrt in größter Ehrerbietung

Der Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes.

Verein deutscher Chemiker. — Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.
Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands. — Deutsche Chemische Gesellschaft.
Der Vorsitzende des geschäftsführenden Vereins gez. Prof. Dr. C. Duisberg.

Literatur.

Dr. **Julius Szilágyi**, Privatdozent des Kgl. Josef-Polytechnikums in Budapest, beeideter Handelsgerichts- und Polizei-Chemiker: Die Betriebskontrolle der Spiritusfabrikation. Ein praktisches Handbuch für Brennereileiter, Brennereibesitzer, Finanzbeamte, landwirtschaftliche und technische Lehranstalten mit einem Vorwort von Prof. Dr. Jean Effront-Brüssel. Gr. 8°, XVI und 457 Seiten. Mit 43 Textabbildungen, einer farbigen Tafel und zwei Brennerei-Bauplänen Berlin 1907, Verlag von Max Brandt & Co. — Preis geb. 10 M. Das Buch bietet in vielen Abschnitten mehr, als der Titel besagt: es ist fast ein Lehrbuch der Spiritusfabrikation, in dem die Betriebskontrolle ausführlicher behandelt ist, als das sonst üblich ist. Ob dies im Hinblick auf die bereits vorhandenen mehr oder weniger umfangreichen, durchweg guten oder wenigstens brauchbaren Bücher über Spiritusfabrikation nötig war, ist zum mindesten fraglich. Durch die teilweise sehr ausführliche Aufnahme der Spiritusbereitung ist das Buch unverhältnismäßig umfangreich (etwa 29 Bogen stark) geworden. Von der eigentlichen Betriebskontrolle werden besprochen: Untersuchung der Rohmaterialien, Kontrolle der Malzbereitung, Untersuchung des Malzes, Kontrolle der Verzuckerung, Untersuchung der süßen Maische und des Hefegutes, Kontrolle der Gärung, Untersuchung der vergorenen Maische, Kontrolle des Destillierapparates. Von großer Wichtigkeit für den Brennereileiter sind die Abschnitte: Verluste in den einzelnen Vorgängen der Spiritusfabrikation, Berechnung der Alkoholausbeute und der Produktionskosten, Betriebsstörungen und Praxis der Betriebskontrolle; letzteres Kapitel ist durch einige ausführliche, der Praxis entnommene Gutachten erläutert. Die Untersuchung des Wassers und des fertigen Erzeugnisses, des Spiritus, wird nicht behandelt. Das Buch ist in erster Linie für Praktiker bestimmt, nicht für Chemiker. Ich bezweifle aber ob ein Praktiker ohne Anleitung und Übung in einem chemischen Laboratorium oder einer brennereitechnischen Versuchsstation an der Hand des Szilágyi'schen Buches alle für die Betriebskontrolle erforderlichen Untersuchungen ausführen kann. Durch die zahlreichen, zum Teil sehr umfangreichen Abschnitte über den Brennereibetrieb und seine theoretischen Grundlagen fehlt es an einer straffen systematischen Gliederung des analytischen Teiles und wird die Übersicht erschwert; auch scheint mir die sehr wichtige mikroskopische Betriebskontrolle etwas zu kurz gekommen zu sein. Der in chemischen und mikroskopischen Arbeiten etwas vorgebildete und geübte Praktiker wird sich des Buches zweifellos mit bestem Erfolg bedienen können. — Auch für den chemisch Gebildeten, der sich über die Betriebskontrolle in Spiritusbrennereien und die dabei angewandten Verfahren unterrichten will, kann das Szilágyi-sche Buch als Leitfaden dienen. Selbst der Gärungschemiker findet darin manches Interessante. Der Verfasser bespricht die Betriebskontrolle zwar vom allgemeinen Standpunkt, hat aber doch dabei in erster Linie die ungarischen Brennereiverhältnisse, die von den unsrigen sehr verschieden sind, im Auge und bezieht sich namentlich in den Beispielen und Berechnungen auf sie. Man gewinnt dadurch einen gewissen Einblick in diese Verhältnisse, und dies macht das Buch auch für den reichsdeutschen Gärungschemiker wertvoll. Dafür nimmt man die teilweise etwas undeutsche Ausdrucksweise und die Berechnungen in österreichischer Währung gern in Kauf. *K. Windisch.*

Henry Krämer, Ph. B., Ph. D., Professor of Botany and Pharmacognosy, and Director of the Microscopical Laboratory, in the Philadelphia College of Pharmacy etc.: A Text-Book of Botany and Pharmacognosy. Intended for the use of students of Pharmacy, as a reference book for Pharamcists, and as a handbook for food and drug analysts. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Gr. 8°, VI und 840 Seiten. Mit 321 Abbildungen und rund 1500 Figuren. Philadelphia und London 1907, I. B. Lippincott Company. Preis geb. 21 sh. — Das Buch hat einen sehr reichhaltigen Inhalt. Der Gedanke ein Lehrbuch der Botanik und der Pharmakognosie für die studierenden Pharmazeuten und Nahrungsmittelchemiker zu schreiben, wie es der amerikanische Botaniker tut, ist bei uns nie aufgetaucht, wohl aus dem Grunde, weil man sich dabei nach dem Umfang der bei uns im einzelnen für diese Fächer in den Händen der Lernenden befindlichen Bücher ein zu gewichtiges Kompendium vorstellen würde. Es scheint ja nun, als ob (nach dem Maßstab des im Examen heute bei uns verlangten) in einigem die verlangten Kenntnisse in den Vereinigten Staaten weniger eingehende wären, in anderem aber muß anerkannt werden, daß für die Praxis vielfach genügende Angaben geboten sind. Offenbar richtet sich in Amerika das Ziel der Apothekerausbildung weit mehr auf diese als auf wissenschaftliche Durchbildung des Schülers. Vielleicht tritt auch die Botanik dort samt ihrer Anwendung in der Pharmakognosie noch mehr in den Hintergrund (weil vielleicht die Zahl der fertigen Präparate in der Praxis eine größere ist?) Allerdings kennt aber auch die dortige Schule die moderne Pulveruntersuchung der Drogen, ein besonderer Abschnitt gilt ihr in dem Krämer'schen Buche; hier glaube ich jedoch kaum, daß ohne andere Hilfsmittel (oder vorzüglichen Unterricht und später bleibende Übung) ein Auskommen möglich ist; die Drogenanatomie ist in dem Hauptabschnitt über die rohen Drogen sehr zu kurz gekommen, in vielen Fällen steht dafür eine Abbildung statt jeden Textes. Wenn dann auch im Teil Pulveruntersuchungen ein Pulverbild (ziemlich schematisch) gegeben wird, so können die diesem beigefügten kurzen Angaben über den Charakter der einzelnen Elemente wohl das Bild erläutern, nicht aber zum Verständnis eines natürlichen, weit weniger klaren mikroskopischen Bildes ausreichen. (z. B. Chinazimt, Rhammus u. a.) — Was fehlt und was gut ist an dem Reichtum des Inhaltes, mag die Aufführung der Kapitel zu erläutern Anlass geben: Teil I. Botanik. 1. Hauptgruppen des Pflanzenreiches (91 Seiten). 2. Äussere Struktur der Blütenpflanzen (65 Seiten). 3. Innere Struktur (68 Seiten), hier bildet den Schluss ein Paragraph von 2½ Seiten, der unter der Überschrift: Metabolism (das soll heißen Umsatz = Aufbau und Abbau) von Nahrungsaufnahme, Wurzeldruck, Atmung handelt. Das ist alles was von botanischer Physiologie in dem Buche steht, für einen mit Chemie Vertrauten doch etwas wenig. 4. Systematik der Angiospermen mit Rücksicht auf offizinelle und andere Nutzpflanzen (181 Seiten) enthält die Ordnungen, Familien und Nomenklatur nach Engler-Prantl jedoch nur Angaben über Aussehen, Vorkommen und auffallende Charaktere der Familien, aber keine Gründe für die Gruppierung und es besteht keine Möglichkeit (ohne andere Hilfsmittel), sich verwandtschaftliche Beziehungen einzuprägen wie durch ein buchstabenmäßiges Lernen! 5. Anbau von Medizinalpflanzen ist ein kurzes Kapitel (13 Seiten) mit für uns besonders lehrreichen Angaben über Sammelart und Anbau der Drogen in Amerika, auch ein Verzeichnis der dort gebauten Drogen. Teil II. Pharmakognosie 1. Rohe Drogen (288 Seiten). Es liegt die United States Pharmakopoeia zugrunde, aber es sind auch einige nicht offizinelle Drogen aufgenommen; der Inhalt deckt sich im wesentlichen mit unseren Pharmakognosien. 2. Gepulverte Drogen und Nahrungsmittel. (103 Seiten). Der Abschnitt ist gut durch die praktischen Tabellen für Pulverbestimmung (Vgl. aber das über die Anatomie Gesagte!); die Verfälschungen sind hie und da etwas kurz behandelt. Dazu Angaben über Art und Weise von Materialuntersuchungen. 3. Reagentien und mikroskopische Technik (8 Seiten). Ganz brauchbare kurze technische Anweisung, die für die Zwecke der Praxis gewiss ausreicht. Ein reicher und exakter Index bildet den Schluß. Die Abbildungen sind z. T. etwas blendend. Habitusbilder nach natürlichen Pflanzen im Freien sowohl, wie vor einem Karton ausgebreitet oder aufgesteckt sind für wissenschaftliche Zwecke nicht durch Photographie herzustellen. (Conium S. 353, Monotropa S. 356, Cannabis S. 636 u. a. m. sind so gut wie unkenntlich). Ebensowenig ist die Photographie für rohe Drogen immer zu brauchen (z. B. Chinarinden S. 578, wo nichts als die Größe der Stücke zu erkennen ist!) Gut ist aber Manches von anatomischen Originalen des Verfassers, große deutliche Zeichnungen, sogar auf ganzer Seite (Convallaria-Stengel S. 207). *F. Tobler.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

14. Internationaler Kongreß für Hygiene und Demographie zu Berlin vom 23.—29. September 1907. Die Eröffnungssitzung findet am Montag den 23. September, vormittags 11 Uhr im Neuen Königlichen Operntheater (Kroll) statt. Die Sektionssitzungen finden im Reichstagsgebäude statt. In der Sektion II für „Ernährungshygiene und hygienische Physiologie" kommen unter anderen folgende Gegenstände zur Verhandlung:

1. Bericht über den Stand der Nahrungsmittel-Gesetzgebung und Überwachung in den verschiedensten Ländern. Referenten: Chassevant-Paris, Kerp-Charlottenburg, Ludwig-Wien und Wiley-Washington. 2. Der Stand der Verwendung von Konservierungsmitteln für Nahrungs- und Genußmittel. Referenten: Blauberg-Odessa, Gruber-München, Lehmann-Würzburg und Paul-München. 3. Über die Bedürfnisse der Nahrungsmittelgesetzgebung. Referenten: Abel-Berlin, André-Brüssel, Hueppe-Prag und König-Münster i. W. 4. Die volkswirtschaftlichen Wirkungen der Armenkost. Referenten: Blauberg-Odessa und Rubner-Berlin. 5. Die Frage des kleinsten Eiweißbedarfs. Referenten: Forster-Straßburg, Rubner-Berlin und Tigerstedt-Helsingfors.

79. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden 1907. Die Geschäftsführer (Prof. Dr. E. v. Meyer und Prof. Dr. G. Leopold) laden zu der vom 15. bis 21. September d. J. in Dresden stattfindenden Versammlung ein. Die allgemeinen Sitzungen finden am Montag den 16. und Freitag den 20. September und die Abteilungssitzungen am 16. 17. und 18. September statt. Einführende der Abteilung 5a „Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung sind Prof. Dr. Möhlau-Dresden, Oberbergrat Dr. Heintze-Meißen und Direktor Dr. A. Beythien-Dresden, Schriftführer dieser Abteilung sind Prof. Dr. Bucherer-Dresden und Dr. Thiele-Dresden. Für die Abteilung sind unter anderen folgende Vorträge angemeldet: Gerlach-Wiesbaden: Über die Beeinflussung des Stoffwechsels durch Kakao; Langbein-Kötzschenbroda: Über Elementaranalyse mit Hilfe der Bombe; Wagner-Sondershausen: Neuere Mitteilungen zur Bestimmung des Prozentgehaltes wässeriger Lösungen mit dem Zeiß'schen Eintauchrefraktometer; Zetzsche-Kötzschenbroda: Quantitative Bestimmung des Glycerins in Wein und Bier.

12. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands in Goslar (Harz) am 19.—22. September 1907. Auf der Tagesordnung stehen folgende Vorträge: 1. Dr. Treumann-Hannover: Über einige Standesfragen; 2. Dr. Woy-Breslau: Kritische Besprechung der Erfahrungen mit der Breslauer Grundwasserversorgung; 3. Dr. Kayser-Nürnberg: Die freien Säuren der Nahrungsmittel; 4. Dr. W. Vaubel-Darmstadt: Die Milchkontrolle in Darmstadt; 5. Dr. Herzfeld-Berlin: Neues vom Terpentinöl und Terpentinölersatzmitteln; 6. R. Wimmer-Bremen: Coffeinfreier Kaffee; 7. Dr. Hundeshagen-Stuttgart: Rationelle Formeln zur Bestimmung und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verfahrens für die chemische Reinigung von Betriebswässern; 8. Dr. Wagner-Sondershausen: Vergleich der Gehaltsbestimmungen von Lösungen mittels des spezifischen Gewichtes und des Zeiß'schen Eintauchrefraktometers.

Jahresversammlung des Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege. Die diesjährige Jahresversammlung des Vereins wird in den Tagen vom 11. bis 14. September in Bremen stattfinden, unmittelbar vor der am 15. September beginnenden Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden. Folgende Verhandlungsgegenstände sind in Aussicht genommen: 1. Verbreitungsweise und Bekämpfung der epidemischen Genickstarre. Referent: Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Flügge Breslau. 2. Wie hat sich auf Grund der neueren Forschungen die Praxis der Desinfektion gestaltet. Referent: Prof. Dr. Tjaden-Bremen. 3. Die Mitwirkung der Krankenkassen auf dem Gebiete der öffentlichen Gesundheitspflege. Referent: Sanitätsrat Dr. Mugdan-Berlin. 4. Die Gartenstadt. Referent: Prof. Dr. C. I. Fuchs-Freiburg i. B. 5. Der moderne Krankenhausbau vom hygienischen und wirtschaftlichen Standpunkte. Referenten: Prof. Dr. Lenhartz-Hamburg und Baurat F. Ruppel-Hamburg.

Münster i. W. Durch Verfügung des Ministers der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten (6221. U. I) und des Ministers des Inneren (IIa, 4158) vom 20. Juni d. J. ist das Nahrungsmitteluntersuchungsamt bei der Landwirtschaftskammer für die Provinz Westfalen als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 (R G.Bl. S. 145) für den Regierungsbezirk Münster, mit Ausschluß des Stadt- und Landkreises Recklinghausen, anerkannt worden. Vorsteher des Untersuchungsamtes ist der Nahrungsmittelchemiker Dr. H. Kopp.

Schluß der Redaktion am 30. Juli 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 4. 15. August 1907. 14. Band.

Hydrolyse der Albumosen des Fleischextraktes.

Von

Dr. Karl Micko.

Mitteilung aus der staatlichen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.

In meiner letzten den Fleischextrakt betreffenden Arbeit[1]) habe ich über das Ergebnis der Hydrolyse des Fleischextraktes nach der Estermethode von E. Fischer berichtet, wobei von den Monaminosäuren Glykokoll, Alanin, Leucin, Isoleucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure isoliert worden sind. Die genannten Monaminosäuren werden bei der Hydrolyse verschiedener Eiweißkörper erhalten und es bilden somit die im Fleischextrakt enthaltenen Eiweißkörper hierin keine Ausnahme. Es war nun die nächste Frage, von welchen Eiweißkörpern die vorgefundenen einzelnen Monaminosäuren der Hauptsache nach stammen, zu beantworten.

Der Fleischextrakt enthält bekanntlich keine koagulierbaren Eiweißkörper und auch der in Wasser unlösliche stickstoffhaltige Anteil, der auf Rechnung der Eiweißkörper zu setzen wäre, ist so gering, daß er nicht als ein beachtenswerter Bestandteil des Fleischextraktes gelten kann. Dagegen erhält man durch Sättigen einer verdünnten, mit Schwefelsäure angesäuerten Fleischextraktlösung mit Ammonium- oder Zinksulfat eine beträchtliche Fällung, welche die allgemeinen Eigenschaften der Albumosen zeigt. Über die Zusammensetzung dieses Anteiles des Fleischextraktes bestehen, wie ich in der schon angeführten Arbeit dargelegt habe, strittige Ansichten. Hierher gehört auch die Frage, ob unter diesen Albumosen sich größere Mengen Leim oder Gelatosen befinden.

Zur Beantwortung derartiger Fragen und überhaupt zur näheren Charakterisierung der Eiweißkörper hat sich die Hydrolyse, welche bereits an zahlreichen Eiweißkörpern durchgeführt wurde, als ein geeignetes Mittel erwiesen. Der Leim und somit seine Abkömmlinge, die Gelatosen, liefern eine auffallend große Menge Glykokoll, und es ist selbstverständlich, daß, falls der aussalzbare Teil des Fleischextraktes kein oder nur verhältnismäßig wenig Glykokoll ergeben sollte, das Vorhandensein von Leim oder Gelatosen ausgeschlossen wäre. Wie ich in der Veröffentlichung über die Hydrolyse des Fleischextraktes mitgeteilt habe, erhielt ich allerdings Glykokoll, aber in nur verhältnismäßig kleinerer Menge. Man könnte aus diesem Ergebnis den Schluß ziehen, daß im Fleischextrakte nennenswerte Mengen Leimsubstanzen nicht vorkommen; ich habe aber an derselben Stelle schon auf die eigenartige Zusammensetzung des Fleischextraktes, welche für die glatte Veresterung nicht günstig

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 705.

ist, sowie auf noch andere für die Gewinnung der Aminosäuren erschwerende Umstände hingewiesen und angedeutet, daß unter solchen Verhältnissen die Menge der isolierten Aminosäuren gegen die Wirklichkeit wesentlich zurückgeblieben sein muß. Um so notwendiger erscheint es daher, die Hydrolyse der Albumosen, über welche im nachfolgenden berichtet wird, gesondert durchzuführen.

Zur Gewinnung der Albumosen in Substanz ist das Aussalzverfahren mit Ammoniumsulfat bequemer als das mit Zinksulfat. Erstens ist das Ammoniumsulfat schwerer löslich in Wasser als das Zinksulfat, wodurch im ersteren Fall weniger Salz verbraucht wird und zweitens lassen sich die Albumosen von dem noch anhängenden Ammonsulfat leichter befreien als vom Zinksulfat. Anders liegt allerdings die Sache, wenn man zu analytischen Zwecken den Albumosen-Stickstoff bestimmen will. In diesem Falle bietet das Zinksulfatverfahren aus leicht einzusehenden Gründen vor dem Ammoniumsulfatverfahren unstreitig große Vorteile.

Weil sich aber meine früheren mitgeteilten Analysen über die Zusammensetzung des Fleischextraktes auf das Zinksulfatverfahren beziehen, suchte ich auch hier diese Bedingung einzuhalten. Andererseits war geplant, die in der Zinksulfatlösung noch enthaltenen Stickstoffverbindungen mit Phosphorwolframsäure, soweit sie sich nämlich mit diesem Reagens abscheiden lassen, auszufällen. Für diesen Zweck ist wieder die Anwendung des Zinksulfats vorteilhafter als die des Ammoniumsulfats.

Zur Gewinnung der Albumosen nahm ich 1823 g Liebig'schen Fleischextrakt, also ungefähr dieselbe Menge, wie bei der Hydrolyse des Fleischextraktes als solchen (1780 g), in Arbeit. Der Extrakt wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure auf 1 l Wasser versetzt und mit Zinksulfat völlig gesättigt. Nach 24 Stunden sammelten sich die abgeschiedenen Albumosen an der Oberfläche der Flüssigkeit. Zur weiteren Reinigung wurden die Albumosen durch Abhebern der unteren nahezu klaren Flüssigkeit von dieser getrennt und mit heißem Wasser angerührt, wobei nur ein Teil der Albumosen in Lösung ging. Dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß der mit Zinksulfat ausgesalzene Teil ein Gemisch verschiedener Gruppen von Albumosen darstellt, und es wäre sonach möglich, diese Albumosengruppen durch fraktioniertes Aussalzen voneinander annähernd zu trennen. Indes berücksichtigte ich diesen Umstand im vorliegenden Falle nicht, sondern salzte nach dem Abkühlen die Albumosen mit frischem Zinksulfat wieder aus, sammelte dieselben nach 24 Stunden auf einem Filter und wusch sie solange mit gesättigter Zinksulfatlösung, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos erschien. Der Filterrückstand wurde in heißem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, aus der Lösung das Zink mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und das zinkfreie, auf ein entsprechendes Volumen eingedampfte Filtrat behufs Beseitigung der an Ammoniak gebundenen Schwefelsäure mit überschüssigem Baryumcarbonat gekocht. Um das Übergehen von schwer löslichen Albumosen in das Gemisch von Baryumcarbonat und dem gebildeten Baryumsulfat zu vermeiden, vermischte ich das Ganze mit viel heißem Wasser unter Zusatz von Ammoniak. Die Flüssigkeit klärte sich äußerst langsam, ließ sich auch schwer filtrieren und erschien wieder trüb, weshalb ich vorzog, dieselbe einen Tag zur Klärung stehen zu lassen. Aber selbst nach dieser Zeit gelang das Absetzen der unlöslichen Baryumsalze nicht vollständig. Die über dem Bodensatz stehende, etwas trübe Flüssigkeit wurde abgehebert, der erstere nochmals mit heißem ammoniakhaltigem Wasser angerührt, nach erfolgter Klärung die Flüssigkeit vom Bodensatz getrennt, diese mit der zuerst abgehobenen

Albumosenlösung vereinigt und die gesamte Flüssigkeit bis zur Trockene eingedampft. Der gepulverte und vorgetrocknete Abdampfrückstand betrug 279 g, von welchen 269 g für die Hydrolyse und 10 g zur Ausführung einiger analytischen Bestimmungen, deren Ergebnis aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, verwendet wurden.

Bestandteile	In 100 Teilen der ursprünglichen Substanz	In 100 Teilen der Trockensubstanz	Auf 100 Teile der wasser- und aschefreien Substanz berechnet
Wasser	2,12 g	—	—
Asche	—	5,91 g	—
Gesamt-Stickstoff	—	14,99 „	15,93 g
Stickstoff in Form von Ammoniak . .	—	0,595 „	0,63 „

Die Asche bestand hauptsächlich aus Baryumsulfat. Der Stickstoff in Form von Ammoniak wurde durch Destillation einer wässerigen Aufschwemmung von 1 g Substanz mit Magnesiumoxyd ermittelt und dürfte der Hauptsache nach unzersetzten Ammoniumsalzen angehören. Nach Abzug der Asche und des Wassers verbleiben im ganzen 257 g Albumosen mit 15,93 % Stickstoff, und wenn diese Zahl mit dem Eiweißfaktor 6,25 multipliziert wird, ergeben sich 99,6 % Stickstoff-Substanz. Danach stimmen die Albumosen im Stickstoffgehalt mit dem durchschnittlichen Stickstoffgehalt der Eiweißkörper von 16 % Stickstoff gut überein. Wird aber von dem Gesamt-Stickstoff der Stickstoff in Form von Ammoniak abgezogen, so ergibt sich eine Substanz mit 15,4 % Stickstoff.

Xanthinstoffe in freiem Zustande enthielt das Präparat nicht und auch nach 3-stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnten Xanthinkörper[1]) in demselben nicht nachgewiesen werden. Es waren somit in dem Präparat keine oder nur unbedeutende Mengen Eiweißkörper mit Purinkern enthalten. Die Xanthinstoffe sowohl in freiem als auch in gebundenem Zustande waren, mindestens der Hauptsache nach, in das zinksulfathaltige Filtrat übergegangen. Kreatinin bezw. Kreatin ließen sich in dem Produkt nicht nachweisen. Dies ist ein Beweis, daß die Albumosen nach dem Aussalzen mit Zinksulfat von den gelöst gebliebenen Bestandteilen hinreichend befreit worden sind. Bei dem hohen Gehalt des Fleischextraktes an Kreatinin bezw. Kreatin müßten sich diese Körper in den Albumosen schon an dem erhöhten Stickstoffgehalt bemerkbar machen, denn das Kreatin enthält 32,06 %, das Kreatinin 37,17 % Stickstoff, also rund das Doppelte des durchschnittlichen Stickstoffgehaltes der Eiweißkörper.

Für die Hydrolyse wurden, wie schon oben bemerkt, 269 g des Präparates entsprechend 248 g wasser- und aschenfreier Substanz verwendet und zu diesem Zwecke mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach erfolgter Filtration wurde die Flüssigkeit im Vacuum bis auf etwa 400 ccm eingeengt, mit Salzsäuregas gesättigt, zwei Tage im Eiskasten stehen gelassen, hierauf mit dem doppelten Volumen eisgekühltem Alkohol vermischt und schließlich filtriert.

Den Filterrückstand (Rückstand I) löste ich in Wasser, entfärbte die dunkle Lösung mit Tierkohle, fällte im Filtrate das vorhandene Baryum mit Schwefelsäure genau aus und kochte die filtrierte Flüssigkeit zur Beseitigung des Chlors mit Blei-

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 208.

hydroxyd. Nach Filtration und Ausfällen des gelösten Bleis mit Schwefelwasserstoff hinterließ das Filtrat einen unbedeutenden Abdampfrückstand, der neben etwas Sirup hauptsächlich aus anorganischen Stoffen bestand. Glutaminsäure war in diesem Rückstande nicht nachweisbar.

Das salzsäurehaltige Filtrat vom Rückstande I wurde im Vacuum eingedampft, die sirupdicke Masse mit 750 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas dem Veresterungsprozesse in üblicher Weise unterworfen. Am nächsten Tage filtrierte ich die Flüssigkeit von dem Bodensatze (Rückstand II) ab, engte sie im Vacuum ein und wiederholte nochmals die Veresterung. Auch diesmal setzte die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Flüssigkeit beim Stehen an einem kühlen Orte einen Bodensatz ab, der nicht bedeutend war und zu dem Rückstand II, welchen ich nachträglich ebenso verarbeitet habe, wie den Rückstand I, zugemischt wurde. Dieses Gemenge bestand vorwiegend aus Chlorammonium. Andererseits gewann ich aus demselben 0,3 g einer Substanz, welche das Aussehen von Glykokoll hatte und in zugeschmolzener Kapillare unter Aufschäumen bei 232° schmolz. Die Stickstoffbestimmung ergab tatsächlich eine dem Glykokoll entsprechende Zahl:

0,1398 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 18,7 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Glykokoll ($C_2H_5NO_2$)
Stickstoff	18,73 %	18,67 %

Aus dem mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Filtrate von dem letzten Rückstande schied sich nach dem Impfen mit salzsaurem Glykokollester und sechsstündigem Stehen bei 0° nur ein unbedeutender Niederschlag ab. Erst beim Kühlen derselben Flüssigkeit im Eiskochsalzgemisch entstand eine beträchtliche Ausscheidung, welche indes nicht aus Nadeln, wie sie der salzsaure Glykokollester bildet, sondern aus Globoiden krystallinischer Struktur bestand, weshalb ich anfänglich im Zweifel war, ob diese Ausscheidung aus salzsaurem Glykokollester bestand. Die nachträgliche Untersuchung aber bewies, daß es sich tatsächlich um das salzsaure Salz des genannten Esters handelte, welches in der Krystallisation in Nadeln durch die übrigen Bestandteile der Flüssigkeit gehindert war und unter diesen Umständen die Form von Globoiden angenommen hat.

Nach ungefähr drei Stunden konnte eine Vermehrung des Niederschlages nicht wahrgenommen werden. Dennoch wurde derselbe erst nach 8 Stunden auf einem Asbestfilter gesammelt, möglichst rasch mit eisgekühltem absolutem Alkohol gewaschen, hierauf in viel heißem Wasser gelöst, die Lösung behufs Verseifung des Esters mehrere Stunden gekocht und schließlich auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft.

Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst und durch Kochen der Lösung mit Bleihydroxyd vom Chlor befreit. Das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat lieferte beim Eindampfen drei Krystallisationen, deren durch Analyse ermittelte Zahlen mit denen des Glykokolls durchwegs übereinstimmen. Die Schmelzpunkte der drei Krystallisationen in geschlossener Kapillare lagen bei 235°, 231 und 227°; die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1950 g der Krystallisation I gaben 0,2282 g Kohlensäure und 0,1192 g Wasser
0,3050 „ „ „ I verbrauchten nach Kjeldahl 8,25 ccm 1/2 N.-Schwefelsäure.
0,2100 „ „ „ II „ „ „ 28,0 „ 1/10 „
0,2108 „ „ „ III „ „ „ 28,1 „ 1/10 „

Demnach:	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Berechnet für Glykokoll ($C_2H_5NO_2$)
Kohlenstoff	31,92 %	—	—	32,00 %
Wasserstoff	6,79 „	—	—	6,67 „
Stickstoff	18,94 „	18,67 %	18,66 %	18,67 %

Die Krystallisation III war etwas gelblich gefärbt, also nicht völlig rein, weshalb ihr Schmelzpunkt um mehrere Grade erniedrigt erscheint.

Die Mutterlauge vom salzsauren Glykokoll wurde ebenso verarbeitet wie dieses selbst. Die zwei erhaltenen Krystallfraktionen hatten die Eigenschaften des Glykokolls. Die dritte Fraktion war bereits stark verunreinigt, weshalb ich dieselbe keiner Analyse unterzogen habe. Das erste Präparat schmolz in zugeschmolzener Kapillare bei 231°, das zweite bei 235°; die Analyse ergab:

0,2124 g der Krystallfraktion I verbrauchten nach Kjeldahl 28,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure.
0,2070 „ „ „ II „ „ „ 27,85 „ „ „

Demnach:	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für Glykokoll ($C_2H_5NO_2$)
Stickstoff	18,59 %	18,84 %	18,67 %

Im ganzen betrug die aus dem salzsauren Glykokollester gewonnene Menge Glykokoll 23,4 g.

Das chlorwasserstoffhaltige alkoholische Filtrat vom salzsauren Glykokollester wurde im Vakuum eingeengt und der sirupdicke Rückstand behufs Abscheidung der Aminosäureester in der von E. Fischer[1]) angegebenen Weise behandelt. Diese Operation sowie die Destillation der Ester und ihre Verseifung erfolgten in einem Zuge. Die im Vakuum vorgenommene Destillation der Ester ergab folgende Fraktionen:

Fraktion	bis		
Fraktion I	bis 43°	des Wasserbades	—
„ II	„ 80°	„ „	23,6 g
„ III	„ 98°	„ „	26,4 „
„ IV	„ 140°	„ Ölbades	22,0 „
„ V	„ 155°	„ „	24,5 „
„ VI	„ 200°	„ „	18,7 „

Der Druck sank bei der Fraktion I bis auf 15 mm, bei der Fraktion II bis auf 8 mm und blieb von da ab konstant bei 8 mm.

Der Destillationsrückstand betrug nur 9 g.

Untersuchung der Aminosäureester.

Ester-Fraktionen I und II.

Die Fraktion I bestand vorwiegend aus Alkohol. Beide Fraktionen wurden mit Wasser stark verdünnt, durch sechsstündiges Kochen am Rückflußkühler verseift und hernach die Lösungen auf dem Wasserbade abgedampft. Die Fraktion I ergab 1,9 g, die Fraktion II 14,53 g Abdampfrückstand. Die beiden Rückstände wurden anfänglich voneinander getrennt verarbeitet. Es gelang aber nicht, aus der Fraktion I ein völlig reines Präparat in entsprechender Menge zu erhalten. Soweit man nach der Krystallform, den Schmelzpunkten, den Stickstoffbestimmungen der Präparate sowie

[1]) Zeitschr. physiol. Chemie 1901, 33, 151.

den Löslichkeitsverhältnissen der zugehörigen Kupfersalze urteilen konnte, bestand die erste Fraktion hauptsächlich aus Alanin, enthielt aber auch schon Leucin, wenn auch in sehr geringer Menge. Auch die Aminovaleriansäure dürfte nicht gefehlt haben. Wegen der kleinen Mengen und nicht verbürgter Reinheir der Präparate gab ich sie zu den entsprechenden noch nicht völlig reinen Unterfraktionen der Fraktion II. Der Untersuchungsgang derselben gestaltete sich wie folgt:

Die rohen Aminosäuren wurden mit absolutem Alkohol zweimal ausgekocht und die nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur filtrierten alkoholischen Auszüge vereinigt. Dadurch waren die Aminosäuren in zwei Teile getrennt, in einen in absolutem Alkohol unlöslichen Teil A und einen in Alkohol löslichen Teil B.

a) Der in Alkohol unlösliche Teil A der rohen Aminosäuren.

Dieser Teil bildete die Hauptmenge der Aminosäuren. Das mikroskopische Bild einer aus Wasser umkrystallisierten Probe ließ bereits die Anwesenheit des Leucins vermuten. Um die Hauptmasse desselben zu beseitigen und dadurch die Reingewinnung der übrigen Aminosäuren zu erleichtern, wurde die stark verdünnte wässerige Lösung der Substanz mit Kupferoxyd gekocht. Während des Eindampfens des tiefblaugefärbten Filtrates schied sich ein schwer lösliches Kupfersalz aus, welches nach dem Sammeln auf einem Filter und nach dem Auskochen mit Wasser nur 0,5 g betrug. Es enthielt kein Krystallwasser und hatte die Eigenschaften des Leucinkupfers. Die folgende Kupferbestimmung deutet auf ein nicht ganz reines Leucinkupfer hin.

0,2034 g Substanz gaben 0,0516 g Kupferoxyd.

	Gefunden	Berechnet für Leucinkupfer $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2$
Kupfer	20,25 %	19,60 %

Das Filtrat von diesem Kupfersalze wurde mit Schwefelwasserstoff entkupfert und die Lösung der freien Aminosäuren zur Krystallisation eingedampft. Die erste Krystallisation bestand nur aus Prismen, deren Schmelzpunkt zwischen 259 und 260° lag. Die zweite Krystallfraktion verhielt sich ebenso wie die erste. Dagegen erwiesen sich die dritte und vierte Fraktion als nicht einheitlich, indem sie neben Prismen auch blättchenförmige Kryställchen enthielten.

Da die erste und zweite Krystallisation gleiche Eigenschaften zeigten, wurden sie vereinigt und nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Präparates änderte sich nicht. Derselbe lag wie zuvor bei 259° bis 260°. Das folgende Ergebnis der Analyse entspricht der Identität des Präparates mit Alanin.

0,1908 g Substanz gaben 0,2824 g Kohlensäure und 0,1342 g Wasser.
0,1556 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 17,65 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin $(C_3H_7NO_2)$
Kohlenstoff	40,37 %	40,45 %
Wasserstoff	7,82 „	7,86 „
Stickstoff	15,88 „	15,73 „

Nach Vereinigung der dritten und vierten Krystallisation, welche beide offenbar vorwiegend aus Alanin bestanden, wurde das Gemenge zweimal mit 95-prozentigem Alkohol ausgekocht, das Unlösliche noch in siedend heißem Zustande des Alkohols abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert.

Das erhaltene Präparat zeigte unter dem Mikroskop einheitliche Krystallformen nämlich nur Prismen, deren Schmelzpunkt bei 260° lag. Das Ergebnis der Analyse stimmte mit den berechneten Zahlen des Alanins überein.

0,1906 g Substanz gaben 0,2852 g Kohlensäure und 0,1365 g Wasser.
0,2052 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 23,5 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Kohlenstoff	40,81 %	40,45 %
Wasserstoff	7,96 „	7,86 „
Stickstoff	16,03 „	15,73 „

Die Mutterlauge von dem eben analysierten Präparate wurde mit der Mutterlauge der oben erwähnten vierten Krystallisation vereinigt, das Gemisch mit Alkohol vermengt und am nächsten Tage die krystallinische Ausscheidung (A) abfiltriert. Diese sowie den Abdampfrückstand des alkoholischen Filtrates (B) kochte ich mehrmals mit Alkohol aus und konnte auf diese Weise sowohl A als auch B soweit von den blättchenförmigen Kryställchen reinigen, was bei B schwieriger gelang, daß beim Umkrystallisieren aus Wasser die beiden Präparate nur aus Prismen bestanden, weshalb ich dieselben vereinigte und das Gemenge nochmals aus Wasser umkrystallisierte. Die Substanz schmolz in zugeschlossener Kapillare bei 261° und ergab bei der Analyse Zahlen, welche mit denen des Alanins in guter Übereinstimmung stehen.

0,1910 g Substanz gaben 0,2834 g Kohlensäure und 0,1354 g Wasser.
0,2084 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 23,8 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Kohlenstoff	40,47 %	40,45 %
Wasserstoff	7,88 „	7,86 „
Stickstoff	15,99 „	15,73 „

Die von der Krystallisation der Alaninpräparate aus A und B stammenden Mutterlaugen wurden vereinigt und mit Alkohol nach und nach verdünnt, bis eine milchige Trübung entstand. Der am nächsten Tage abfiltrierte, krystallinische Niederschlag (C) enthielt 17,6% Stickstoff und in Rücksicht auf diesen hohen Stickstoffgehalt konnte die gleichzeitige Anwesenheit des Glykokolls vermutet werden. Durch Veresterung dieses Präparates mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff und durch nachheriges starkes Abkühlen der Flüssigkeit fielen 1,1 g salzsaurer Glycocollester aus, dessen Schmelzpunkt bei 145° lag.

Das alkoholhaltige Filtrat vom Niederschlage C lieferte beim Einengen die Krystallfraktionen D und E und durch Fällen der Mutterlauge von E mit Alkohol die Fraktion F und aus dem Filtrate von der letzteren die Fraktion G. Die drei ersten Fraktionen D, E, F, bestanden aus Krystallen in Prismenform, während das Präparat G neben Prismen eine beträchtliche Menge von blättchenförmigen Kryställchen beigemengt enthielt. Die Stickstoffbestimmungen in diesen vier Substanzen führten zu folgenden Ergebnissen:

0,1572 g der Substanz D verbrauchten nach Kjeldahl 18,3 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
0,1554 „ „ „ E „ „ „ 18,2 „ „ „
0,1088 „ „ „ F „ „ „ 13,2 „ „ „
0,1550 „ „ „ G „ „ „ 15,1 „ „ „

Demnach:	Gefunden				Berechnet für	
	D	E	F	G	Alanin ($C_3H_7NO_2$)	Glykokoll ($C_2H_5NO_2$)
Stickstoff	16,30 %	16,40 %	16,99 %	13,63 %	15,73 %	18,67 %

Die Präparate D, E, F, welche im Vergleiche zu Alanin erhöhten Stickstoffgehalt aufwiesen, wurden vermischt (im ganzen 1,5 bis 2 g) und in der üblichen

Weise verestert, um aus denselben das Glykokoll als salzsauren Äthylester abzuscheiden. Derselbe betrug nur 0,1 g und schmolz bei 145°.

Die Veresterung des Präparates C und die der vereinigten Substanzen D, E, F nahm ich absichtlich gesondert vor, um mich von der Möglichkeit des Nachweises von Glykokoll in der kleinen Menge Substanz, nämlich in 1,5 bis 2 g bei einem durchschnittlichen Stickstoffgehalt von ungefähr 16,5 bis 16,6 %, wie dies im letzteren Versuch zutrifft, zu überzeugen. Das Ergebnis der Untersuchung hat diese Möglichkeit tatsächlich bewiesen.

Die chlorwasserstoffhaltigen alkoholischen Filtrate vom salzsauren Glykokollester des Präparates C und der vermengten Substanzen D, E und F wurden vereinigt, mit Wasser verdünnt und behufs Verseifung der Ester einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die mit Bleihydroxyd entchlorte und hernach bleifrei gemachte Flüssigkeit lieferte beim Eindampfen zwei Krystallfraktionen (H und J), die aus prismatischen Krystallen bestanden. Die erste Fraktion entsprach im Stickstoffgehalte dem Alanin, dagegen war derselbe in dem zweiten Präparate nicht unwesentlich erhöht.

0,1286 g der Substanz H verbrauchten nach Kjeldahl 14,6 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
0,1534 „ „ „ J „ „ „ 18,35 „ „ „

Demnach:	Gefunden H	Gefunden J	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Stickstoff	15,90 %	16,74 %	15,73 %

Aus der Mutterlauge des letzten Präparates gewann ich durch wiederholte Umkrystallisation noch eine kleine Menge einer Substanz, die aus groben, ziemlich isodiametrischen, in Wasser sehr leicht löslichen, dagegen im Alkohol unlöslichen Krystallen bestand, deren Analyse zu folgendem Ergebnisse führte:

0,1780 g Substanz gaben 0,2170 g Kohlensäure und 0,1061 g Wasser.
0,1090 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 11,6 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden
Kohlenstoff	33,25 %
Wasserstoff	6,62 „
Stickstoff	14,90 „

Da die Krystallform verschieden war von der des Glykokolls und der Stickstoffgehalt sich gegenüber dem des Glykokolls als auffällig niedrig erwiesen hat, kann schwerlich angenommen werden, daß in dieser Substanz etwa unreines Glykokoll vorlag. Die fragliche Substanz enthielt 33,25 % und das Glykokoll 32,0 % Kohlenstoff. Gegenüber der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes um 1,25 % steht eine unverhältnismäßig große Erniedrigung des Stickstoffgehaltes, nämlich um 3,77 %. Ein Gemisch etwa von Glykokoll und Alanin ist unwahrscheinlich, da das Alanin allein 15,73 % Stickstoff enthält. Aber auch eine Kombination von Glykokoll mit Valeriansäure oder gar Leucin ist nicht anzunehmen, denn derartige Kombinationen haben die Neigung, in Blättchen- oder Tafelform zu krystallisieren. Überdies müßte der Gehalt an Wasserstoff wesentlich erhöht erscheinen. Es handelt sich offenbar um eine sauerstoffreiche Aminosäure. Da aber ihre Menge so gering war, daß die Reinheit dieser Substanz nicht als verbürgt erscheinen kann, wäre es gewagt, aus dem Ergebnisse der Analyse irgend eine Formel berechnen zu wollen.

Es erübrigt noch, die alkoholischen Auszüge, welche von den alaninhaltigen Präparaten herrührten, zu besprechen. Die Hauptmasse des Leucins war aus dem

Gemenge der Aminosäuren mit dem schwerlöslichen Kupfersalze beseitigt. Wie schon oben erwähnt wurde, waren der dritten und vierten Alaninkrystallisation und auch anderen Präparaten blättchenförmige Kryställchen beigemischt. Diese konnten, je nach den Umständen, entweder durch vorsichtige fraktionierte Fällung mit Alkohol oder durch mehrmaliges Auskochen mit 95-prozentigem Alkohol wenigstens der Hauptsache nach in die alkoholische Lösung gebracht werden. Die erste Fällung mit Alkohol oder der mit Alkohol ausgekochte Rückstand enthielten das Glykokoll, sofern dieses anwesend war, ferner das Alanin. Das Glykokoll ist in Alkohol noch schwerer löslich als das Alanin, so daß bei der fraktionierten Fällung eines Alanin-Glykokoll-Gemenges das Glykokoll in den ersten Fraktionen enthalten ist. Andererseits bleibt das Glykokoll bei der Krystallisation eines derartigen Gemenges der Hauptsache nach in den letzten Mutterlaugen, ist aber, wenn es nicht stark überwiegt, durch Krystallisation von Alanin schwieriger vollständig zu trennen. Am sichersten kommt man nach dem Verfahren von E. Fischer, welches auf der Veresterung und Abscheidung des Glykokolls als salzsaurer Ester beruht, zum Ziele. Hierzu eignen sich Präparate, welche über 16 bis 16,5 % Stickstoff enthalten. Wird aber das Glykokoll durch fraktionierte Fällung mit Alkohol in den ersten Fraktionen angereichert, dann gelingt sein Nachweis nach dem Esterverfahren um so leichter.

Aus den heißen alkoholischen Auszügen schied sich die gelöste Substanz beim Abkühlen teilweise aus. Sowohl diese Ausscheidung als auch der sich nach Verdunsten des Alkohols ergebende Rückstand jeder Auskochung wurden gesondert aus Wasser umkrystallisiert, hernach mikroskopisch untersucht und diejenigen Präparate, welche keine oder nur vereinzelte Prismen enthielten, miteinander vereinigt. Die ersten alkoholischen Auszüge enthielten hauptsächlich die in Schüppchen krystallisierende Substanz, welche sich teilweise aus der alkoholischen Lösung beim Auskühlen ausschied, während der andere Teil derselben gelöst blieb. In dem Maße, als aus dem wiederholt mit Alkohol gekochten alaninhaltigen Präparat die Blättchen schwanden, mischten sich den aus den heißen alkoholischen Lösungen gewonnenen Substanzen mehr und mehr die Prismen des Alanins bei. Ich setzte daher die Extraktion mit heißem Alkohol so lange fort, bis fast ausschließlich Prismen in Lösung gingen.

Das erwähnte, möglichst prismenfreie Gemenge von gleichen Präparaten wurde solange aus Wasser umkrystallisiert, bis aus der Substanz die Prismen völlig verschwunden waren. Dieselbe schmolz in zugeschmolzener Kapillare bei 269° und ihre Analyse ergab Zahlen, welche mit denen der Aminovaleriansäure in guter Übereinstimmung stehen.

0,1806 g Substanz gaben 0,3406 g Kohlensäure und 0,1526 g Wasser.
0,1250 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 10,7 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Aminovaleriansäure ($C_5H_{11}NO_2$)
Kohlenstoff	51,43 %	51,28 %
Wasserstoff	9,39 „	9,40 „
Stickstoff	11,98 „	11,97 „

Diejenigen von den noch vorhandenen Substanzen, welche sich als ein Gemisch von mehr Schüppchen als Prismen erwiesen oder Übergangsformen zwischen beiden zeigten, wurden vereinigt und in das Kupfersalz übergeführt. Ein schwer lösliches Kupfersalz, welches dem Leucin entsprach, konnte nicht beobachtet werden. Es hat sich offenbar hauptsächlich um ein Gemenge von aminovaleriansaurem Kupfer

und Alaninkupfer gehandelt. Aber diese beiden Kupfersalze waren voneinander durch fraktionierte Krystallisation nicht zu trennen. Wenn auch die einzelnen Kupfersalzfraktionen schwerer in Wasser löslich waren, als das Alaninkupfer, lösten sie sich beim kräftigen Schütteln mit kaltem Wasser doch völlig auf. Der Kupfergehalt der Salze stand zwischen dem des Alaninkupfers und des aminovaleriansauren Kupfers. Auch gelegentlich anderer Versuche machte ich stets die Beobachtung, daß sich die beiden Kupfersalze durch fraktionierte Krystallisation sehr schwer, oder wie dies bei kleineren Mengen zutrifft, gar nicht voneinander trennen lassen.

Nach Schulze[1]) ist das aminovaleriansaure Kupfer in Methylalkohol löslich; aber auch mit Hilfe des Methylalkohols kam ich nicht zum Ziele. Allerdings waren die Kupferzahlen als günstiger zu bezeichnen, als wie ich sie bei den Präparaten, die durch fraktionierte Krystallisation gewonnen wurden, vorgefunden habe. Methylalkohol scheint ein größeres Lösungsvermögen für die Kupfersalze der Aminosäuren zu besitzen als Äthylalkohol.

Im übrigen ist zu bemerken, daß sich bei der Isolierung der Aminosäuren keine oder schwerlich bestimmte Regeln aufstellen lassen. Während in einem Falle eine Methodik versagt, kann sie in einem anderen Falle gute Dienste leisten.

Der Rest der übrigen aus den alkoholischen Auszügen erhaltenen Präparate stellte Gemische verschiedener Aminosäuren dar und war teilweise auch durch schmierige Stoffe verunreinigt. Ich beschränkte mich darauf, nur das Alanin aus den zu einem Ganzen vereinigten Präparaten zu gewinnen. Durch Auskochen mit 95%-igem Alkohol, Fällung der konzentrierten wässerigen Lösung des in heißem Alkohol unlöslichen Rückstandes mit Alkohol und Umkrystallisieren des Niederschlages aus Wasser gelang es, ein nur aus Prismen bestehendes Präparat zu gewinnen, welches in seinen Eigenschaften und auch im Stickstoffgehalt dem Alanin entsprach.

0,1254 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 14,35 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Stickstoff	16,02%	15,73%

b) Der in Alkohol lösliche Teil B der rohen Aminosäuren.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol erwärmt und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur das Unlösliche abfiltriert. Das letztere wog 0,25 g und bestand aus Blättchen, die ein schwerlösliches Kupfersalz vom Aussehen des Leucinkupfers ergaben. Das alkoholische Filtrat wurde destilliert und der Destillationsrückstand in absolutem Alkohol aufgenommen. Nach 24-stündigem ruhigem Stehen bildete sich ein unbedeutender Bodensatz. Die von diesem abfiltrierte Flüssigkeit unterwarf ich nochmals derselben Behandlung, worauf die Lösung des Destillationsrückstandes in absolutem Alkohol selbst nach einigen Tagen keinen Bodensatz mehr absetzte. Die Lösung wurde mit viel heißem Wasser verdünnt, hierauf mit Kupferoxyd gekocht, das blaugefärbte Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der Trockenrückstand mit Alkohol ausgekocht.

Das in Alkohol unlösliche Kupfersalz löste sich in heißem Wasser nicht schwer auf und krystallisierte beim Einengen der Lösung in schön blauen Blättchen aus. Nach dem Umkrystallisieren ergaben sich 0,3 g eines Kupfersalzes, welches die Eigenschaften sowie die Zusammensetzung des racemischen Prolinkupfers hatte, wie dies das nachstehende Ergebnis der Analyse beweist:

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 1905, 45, 38.

0,1198 g des lufttrockenen Kupfersalzes verloren beim Trocknen bei 120° 0,0130 g an Gewicht und gaben 0,0290 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für racemisches α-Prolinkupfer $[Cu(C_5H_8NO_2)_2 + 2H_2O]$
Krystallwasser	10,85 %	10,99 %
Kupfer	19,33 „	19,36 „

Die blaue Farbe des wasserhaltigen Kupfersalzes ging beim Trocknen im Trockenschrank beziehungsweise nach Verlust des Krystallwassers ins Violette über. Es ist dies eine charakteristische Eigenschaft des racemischen pyrrolidincarbonsauren Kupfers.

Da bei der Hydrolyse der Eiweißkörper neben racemischem Prolin stets das optisch aktive Prolin vorgefunden wird und das Kupfersalz des aktiven Prolins in Alkohol löslich ist, wurde der Alkohol aus den Filtraten vom racemischen Prolinkupfer abdestilliert und der syrupartige tief blaue Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt, wobei sich derselbe nicht vollständig löste. Indes war der unlösliche Teil nicht bedeutend, weshalb ich ihn nicht weiter untersucht habe. Das mit heißem Wasser verdünnte und mit Schwefelwasserstoff entkupferte alkoholische Filtrat lieferte nach dem Eindampfen der kupferfreien Flüssigkeit einen Syrup, der im Exsikkator aufbewahrt, nach mehreren Tagen mit nadelförmigen Kryställchen durchsetzt erschien. Ich suchte dieselben nach ähnlichem Verfahren wie bei der Verarbeitung der analogen Masse der Fraktion III von den anhängenden schmierigen Bestandteilen zu trennen. Die Menge der krystallinischen Substanz, deren wässerige Lösung die Polarisationsebene nach links drehte, war viel zu klein, als daß es möglich gewesen wäre, dieselbe analysenrein zu bekommen, weshalb ich zur Racemisierung des aktiven Prolins nach dem Verfahren von E. Fischer[1]) griff, beziehungsweise die prolinhaltige Masse mit der zweifachen Menge krystallisiertem Barythydrat und der vierfachen Menge Wasser 5 Stunden im Autoklaven auf 145° erhitzte. Die Reaktionsmasse wurde hierauf in heißem Wasser aufgenommen, die filtrierte Lösung durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure von Baryt befreit und bis zum Sirup eingedampft. Derselbe löste sich in absolutem Alkohol fast vollständig auf, aber bei ruhigem Stehen bildete sich ein Bodensatz, der nicht aus Prolin, sondern aus anderen Aminosäuren, welche sich vermutlich durch die Aufschließung der schmierigen Substanzen gebildet hatten, bestand. Nach Filtration und Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand abermals mit absolutem Alkohol aufgenommen und diese Behandlung nochmals wiederholt, bis sich selbst nach mehrtägigem ruhigen Stehen aus der alkoholischen Lösung keine Substanzen mehr abschieden. Die mit viel Wasser verdünnte und mit Kupferoxyd gekochte alkoholische Flüssigkeit ergab nach dem Eindampfen einen blau gefärbten Rückstand, dessen in heißem Alkohol unlöslichen Teil ich zweimal umkrystallisiert habe. Das in Blättchen krystallisierte lufttrockene Kupfersalz wog 0,36 g und entsprach völlig der Beschaffenheit des racemischen α-Prolinkupfers.

0,3188 g der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 120° 0,0348 g an Gewicht und gaben 0,0776 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für racemisches α-Prolinkupfer $Cu(C_5H_8NO_2)_2 + 2H_2O$
Krystallwasser	10,91 %	10,99 %
Kupfer	19,44 „	19,36 „

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 1901, 33, 33.

Im ganzen wurden aus den Esterfraktionen I und II 0,64 g Glykokoll, 4,91 g Alanin, 0,4 g Aminovaleriansäure, 0,2 g racemisches und 0,25 g aktives α-Prolin und 0,4 g Leucin gewonnen.

Ester-Fraktion III.

Die Ester dieser Fraktion wurden ebenso wie die der I. und II. Fraktion durch Kochen ihrer stark verdünnten wässerigen Lösung am Rückflußkühler verseift. Der Abdampfrückstand betrug 20,3 g. Es war dies die stärkste aller Esterfraktionen, deren Untersuchung sich durch die verwickelten Verhältnisse, insbesondere aber infolge der schwierigen Trennung der Aminovaleriansäure von den übrigen Aminosäuren zeitraubend gestaltete.

Die Aminosäuren wurden dreimal mit absolutem Alkohol ausgekocht; nach dem jedesmaligen Abkühlen des Gemisches auf Zimmertemperatur wurde abfiltriert und mit kaltem absolutem Alkohol nachgewaschen. Auf diese Weise wurde ein in absolutem Alkohol unlöslicher Anteil A und eine alkoholische Lösung B erhalten.

a) Der in Alkohol unlösliche Teil A der rohen Aminosäuren.

Die Aminosäuren wurden in üblicher Weise durch Kochen der stark verdünnten Lösung mit Kupferoxyd in ihre Kupfersalze verwandelt. Das beim Eindampfen des Filtrates zuerst ausgeschiedene schwerlösliche Kupfersalz I wurde abfiltriert und mit Wasser ausgekocht (Kupfersalz Ia). Es enthielt kein Krystallwasser, löste sich gar nicht in Methylalkohol und es war ihm somit kein Isoleucin beigemengt. Es enthielt 20,54 % Kupfer und bestand offenbar hauptsächlich aus Leucinkupfer. Zur weiteren Reinigung wurde es durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser in Lösung gebracht, aus welcher sich beim Eindampfen blaßblaue mit Wasser schwer benetzbare Blättchen ausgeschieden haben (Kupfersalz Iaα), deren Kupfergehalt mit dem des Leucinkupfers in guter Übereinstimmung stand.

0,2012 g Substanz gaben 0,0496 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Leucinkupfer $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2$
Kupfer	19,69 %	19,60 %

Die Kupferbestimmung in dem durch weiteres Eindampfen des Filtrates von dem vorstehenden analysierten Präparate (Kupfersalz Iαβ) führte zum folgenden Ergebnisse:

0,1978 g Substanz gaben 0,0498 g Kupferoxyd oder 20,10 % Kupfer.

Dieses Kupfersalz bestand aus einem nicht ganz reinen Leucinkupfer.

Um das Filtrat vom Kupfersalz I möglichst von dem noch in Lösung befindlichen Leucinkupfer zu befreien, dampfte ich es bis zur Trockne ein, wusch den Abdampfrückstand auf dem Filter mit kaltem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit nur wenig blau gefärbt erschien und kochte das Ungelöste (Kupfersalz II) zweimal mit Wasser aus. Auf diese Weise ergaben sich noch 0,72 g Leucinkupfer (Kupfersalz IIa), dessen Analyse zu einer mit Leucinkupfer gut übereinstimmenden Kupferzahl führte.

0,1752 g Substanz gaben 0,0434 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Leucinkupfer $[Cu(C_6H_{12}NO_2)_2]$
Kupfer	19,78 %	19,60 %

Die drei aus Leucinkupfer bestehenden Präparate Kupfersalz I a α, I a β und II a wurden vereinigt (2,9 g) und in heißer wässeriger Aufschwemmung mit Schwefelwasserstoff entkupfert. Die nach dem Einengen der filtrierten Lösung umkrystallisierte Aminosäure entsprach in ihren Eigenschaften, wie dies auch aus der nachfolgenden Analyse hervorgeht, völlig dem Leucin.

0,1904 g Substanz gaben 0,3834 g Kohlensänre und 0,1690 g Wasser.
0,1572 „ „ verbrauchten nach Kjeldahl 12,2 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Leucin $(C_6H_{13}NO_2)$
Kohlenstoff	54,92 %	54,96 %
Wasser	9,86 „	9,92 „
Stickstoff	10,86 „	10,69 „

Die Filtrate von allen analysierten Kupfersalzen (I a, I a α, I a β, II a) wurden auf ein kleines Volumen eingedampft, die auskrystallisierten Salze von der Mutterlauge abgesaugt und schließlich wegen ihrer übereinstimmenden Eigenschaften miteinander vereinigt. Das Einengen auf ein kleines Volumen nahm ich deshalb vor, um das etwa beigemengte und in Wasser leichter lösliche Alaninkupfer der Hauptsache nach zu beseitigen und somit die nachfolgende Isolierung der Aminovaleriansäure zu erleichtern. Beim Schütteln der oben erwähnten auskrystallisierten Kupfersalze mit lauwarmem Wasser lösten sie sich bis auf einen kleinen Rest auf. Es waren somit in dem Gemische größere Mengen Leucinkupfer nicht mehr vorhanden.

Der aus der entkupferten Lösung durch Eindampfen erhaltene Rückstand wurde mit Alkohol wiederholt ausgekocht und die sich aus jeder der filtrierten heißen alkoholischen Lösungen beim Abkühlen ausscheidende Substanz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser mikroskopiert. Da das mikroskopische Bild der gewonnenen Substanzen gleich war, vereinigte ich sie zu einem Ganzen. Das nochmals umkrystallisierte Präparat (I) bestand aus flaumig sich anfühlenden Blättchen und war dem Aussehen nach mit der aus der Ester-Fraktion II gewonnenen Aminovaleriansäure identisch.

In ähnlicher Weise verfuhr ich mit den Rückständen, welche sich nach Verjagung des Alkohols aus den erkalteten alkoholischen und filtrierten Auszügen ergaben und da sie sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter dem Mikroskop voneinander nicht unterschieden, wurden sie miteinander vereinigt. Die nochmals umkrystallisierte Substanz ist mit II bezeichnet.

Aus den vereinigten Mutterlaugen der Präparate I und II wurde noch das Präparat III gewonnen.

0,1918 g der Substanz I gaben 0,3676 g Kohlensäure und 0,1640 g Wasser.
0,1076 „ „ „ I verbrauchten nach Kjeldahl 9,25 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
0,1072 „ „ „ II „ „ „ 9,05 „ „
0,1538 „ „ „ III „ „ „ 13,80 „ „

Demnach:	Gefunden			Berechnet für Aminovaleriansäure $(C_5H_{11}NO_2)$
	I	II	III	
Kohlenstoff	52,27 %	—	—	51,28 %
Wasserstoff	9,50 „	—	—	9,40 „
Stickstoff	12,04 „	11,82 %	12,56 %	11,97 „

Die Zahlen der Substanzen I und II nähern sich sehr denen der Aminovaleriansäure. Dagegen erscheint der Stickstoffgehalt des Präparates III erhöht. Dasselbe zeigte, unter dem Mikroskop betrachtet, neben Blättchen auch platte, nach einer Achse verlängerte und an beiden Enden zugespitzte Kryställchen, also Übergangsformen zwischen Blättchen und Prismen, wie diese bei Gemischen von Aminovaleriansäure mit Alanin vorkommen. Tatsächlich enthielt die aus der Mutterlauge des Präparates III erhaltene Krystallisation bereits zahlreiche Prismen.

Das Filtrat vom Kupfersalz II konnte nur noch kleine Reste des Leucins enthalten. Es wurde zur Trockne eingedampft (Kupfersalz III) und mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Beim Abkühlen der alkoholischen Auszüge schied sich der größte Teil des gelösten Kupfersalzes wieder aus (Kupfersalz III a). Der im Alkohol gelöst gebliebene Teil blieb nach dem Abdestillieren des Alkohols als ein in der Menge nicht bedeutender und durch sirupartige Stoffe etwas verunreinigter Rückstand zurück, welcher nach der Umkrystallisation aus Wasser (Kupfersalz III b) sich in Alkohol sehr schwer löste. Die ursprüngliche Löslichkeit dieses Kupfersalzes in Alkohol haben offenbar die sirupartigen Stoffe bewirkt. Der in heißem Alkohol unlösliche Anteil des Kupfersalzes III ist mit Kupfersalz IIIc bezeichnet.

Es war nämlich die Frage zu berücksichtigen, ob das Kupfersalz III etwa Isoleucinkupfer enthielt, welches in warmem Alkohol gut löslich ist und überdies aus Wasser in blauen Tafeln krystallisiert. Die Krystallisation der Kupfersalze III a und III b aus Wasser zeigte aber, daß die etwaige Anwesenheit des Isoleucinkupfers nicht anzunehmen war.

Das Kupfersalz III c behielt während des Trocknens bei 120^0 seine blaue Farbe, nahm auch keinen Stich ins Violette an und enthielt füglich keine nennenswerten Mengen racemischen α-Prolinkupfers. Das α-Prolin war demnach durch Kochen der rohen Aminosäuren mit Alkohol in diesen übergegangen.

Die beiden Kupfersalze III a und III b wurden wegen ihres gleichen Aussehens und ihrer nicht bedeutenden Menge vereinigt und entkupfert. Die Stickstoffbestimmung in dem in heißem Alkohol löslichen und aus Wasser umkrystallisierten Anteil der kupferfreien Substanz lieferte folgendes Ergebnis:

0,1118 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 10,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Aminovaleriansäure ($C_5H_{11}NO_2$)
Stickstoff	12,77 %	11,97 %

In ganz ähnlicher Weise verfuhr ich mit dem Kupfersalze III c, welches die stärkste Fraktion des Kupfersalzes III bildete, und kochte die entkupferte Substanz wiederholt und solange mit Alkohol aus, bis sich beim Umkrystallisieren des in den Alkohol übergegangenen Teiles aus Wasser Prismen zeigten. Die aus den alkoholischen Auszügen gewonnenen Präparate hatten ein ziemlich gleiches Aussehen und wurden deshalb vereinigt. Der Stickstoffgehalt des Gemenges betrug 12,9 % und es wurde das letztere einer fraktionierten Krystallisation aus Wasser unterworfen. Die Analyse der drei hierbei erhaltenen Fraktionen führte zu folgenden Ergebnissen:

0,1882 g der Fraktion I gaben 0,3661 g Kohlensäure und 0,1592 g Wasser.
0,1912 „ „ „ II „ 0,3603 „ „ „ 0,1608 „ „
0,1914 „ „ „ III „ 0,3476 „ „ „ 0,1578 „ „
0,1536 „ „ „ I verbrauchten nach Kjeldahl 12,70 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure.
0,1508 „ „ „ II „ „ „ 12,95 „ „
0,1352 „ „ „ III „ „ „ 12,20 „ „

Demnach:	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	Leucin ($C_6H_{13}NO_2$)	Aminovaleriansäure ($C_5H_{11}NO_2$)
Kohlenstoff	53,05 %	51,39 %	49,53 %	54,96 %	51,28 %
Wasserstoff	9,40 „	9,35 „	9,16 „	9,92 „	9,40 „
Stickstoff	11,58 „	12,02 „	12,63 „	10,69 „	11,97 „

Nur die II. Fraktion ergab der Aminovaleriansäure entsprechende Zahlen. Die vollständige Trennung der Aminovaleriansäure teils von Leucin, teils von Alanin und auch von anderen Aminosäuren stößt auf große Schwierigkeiten und ist in der Regel nur bei größerem zur Verfügung stehendem Material gut zu erreichen.

Der wiederholt mit Alkohol ausgekochte Rückstand, welcher von dem entkupferten Salze III c stammte, erwies sich, aus Wasser umkrystallisiert, als ein Gemenge verschiedener Krystallformen, indes zeigte sich die Prismenform in überwiegender Mehrheit. Um die Prismen, welche vermutlich dem Alanin angehörten, von den übrigen Aminosäuren zu trennen, erwärmte ich das Präparat mit 80%-igem Alkohol. Die blättchenförmigen Kryställchen, neben diesen aber auch ein Teil der Prismen, gingen in Lösung, während der ungelöst gebliebene Teil nach dem Umkrystallisieren aus Wasser keine Blättchen mehr enthielt. Die erste, nochmals umkrystallisierte Krystallfraktion bestand nur aus Prismen, wie sie dem Alanin zukommen und auch das Ergebnis der Analyse spricht dafür, daß tatsächlich Alanin vorlag.

0,1900 g Substanz gaben 0,2802 g Kohlensäure und 0,1354 g Wasser.
0,1309 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 14,6 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Kohlenstoff	40,22 %	40,45 %
Wasserstoff	7,92 „	7,86 „
Stickstoff	15,62 „	15,73 „

Die nächste Krystallfraktion hatte, unter dem Mikroskope betrachtet, nicht mehr das Aussehen des reinen Alanins. Dieselbe enthielt 17,27% Stickstoff und dürfte aus Gykokoll und Alanin bestanden haben. Die Menge dieser Substanz war so klein, dass es sich nicht der Mühe lohnen konnte, das Glykokoll zu isolieren.

b) Der alkoholische Auszug B der rohen Aminosäuren.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol vermischt, nach zweitägigem ruhigem Stehen die Flüssigkeit von den inzwischen ausgeschiedenen blätterigen Kryställchen (1 g), welche, in die Kupferverbindung übergeführt, ein schwer lösliches, offenbar leucinkupferhaltiges Salz ergaben, abfiltriert und nach dem Verjagen des Alkohols dieselbe Behandlung des Rückstandes noch zweimal wiederholt, bis sich derselbe in absolutem Alkohol völlig löste und sich innerhalb eines Tages kein Bodensatz mehr bildete. Die klare alkoholische Flüssigkeit verdünnte ich stark mit heißem Wasser und kochte die Lösung mit überschüssigem Kupferoxyd. Aus dem tief blau gefärbten eingeengten Filtrat schied sich 1 g eines Kupfersalzes (A) aus, welches im lufttrockenen und feingepulverten Zustande beim Kochen mit Alkohol an diesen nur wenig Substanz abgab und hernach, aus Wasser umkrystallisiert, die Beschaffenheit des racemischen Prolinkupfers hatte.

0,2112 g der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 120° 0,0229 g an Gewicht und gaben 0,0512 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für racemisches α-Prolinkupfer $[Cu(C_5H_8NO_2)_2 + 2H_2O]$
Krystallwasser	10,84 %	10,99 %
Kupfer	19,36 „	19,36 „

Die Elementaranalyse sowie die Bestimmung des Stickstoffgehaltes desselben bei 120° getrockneten und violett gefärbten Kupfersalzes führten zum nachstehenden Ergebnisse:

0,1960 g Substanz gaben 0,2980 g Kohlensäure und 0,1010 g Wasser.
0,1868 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 13,05 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für wasserfreies racemisches α-Prolinkupfer $[Cu(C_5H_8NO_2)_2]$
Kohlenstoff	41,46 %	41,18 %
Wasserstoff	5,73 „	5,49 „
Stickstoff	9,78 „	9,61 „

Der aus dem Filtrate vom Kupfersalze A gewonnene Abdampfrückstand löste sich zum größten Teil in Alkohol auf. Der in Alkohol unlösliche und aus Wasser krystallisierte Rückstand bestand aus Kupfersalzen von verschiedenen Krystallformen und verschiedener Löslichkeit in Wasser, und da es nicht der Mühe lohnend erschien, die einzelnen Kupfersalze zu isolieren, habe ich denselben nicht näher untersucht.

Der alkoholische Auszug hinterließ nach dem Verjagen des Alkohols eine tiefblau gefärbte Masse, die in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entkupfert wurde. Der Abdampfrückstand der kupferfreien Flüssigkeit bestand aus einem dicken Sirup, der alsbald zu krystallisieren begann und nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Diese behandelte ich mit möglichst wenig absolutem Alkohol und saugte den ungelöst zurückgebliebenen Teil rasch ab. Er bestand aus schön ausgebildeten Prismen (Präparat I), welche zur weiteren Reinigung aus absolutem Alkohol unter Kühlung in Eiskochsalzgemisch umkrystallisiert und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurden (Krystallfraktion a). Aus dem durch teilweises Abdestillieren des Alkohols eingeengten Filtrate von dieser Krystallisation gewann ich noch ein zweites Präparat (Krystallfraktion b).

Die beiden aus Prismen bestehenden, offenbar identischen und im Vakuumexsikkator getrockneten Krystallfraktionen nahmen nach dem Erhitzen im Trockenschrank auf 110° an Gewicht nicht merklich ab. Die wässerige Lösung dieser Substanz drehte die Polarisationsebene stark nach links und auch ihre sonstigen Eigenschaften entsprechen dem l-α-Prolin, dessen Identität durch das Ergebnis der Analyse bestätigt erscheint.

0,1824 g der Krystallfraktion a gaben 0,3470 g Kohlensäure und 0,1254 g Wasser
0,1865 „ „ „ b „ 0,3562 „ „ „ 0,1348 „ „
0,1384 „ „ „ a verbrauchten nach Kjeldahl 12,2 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure
0,1212 „ „ „ b „ „ „ 10,7 „ „ „

Demnach:	Gefunden a	Gefunden b	Berechnet für l-α-Prolin $(C_5H_9NO_2)$
Kohlenstoff	51,89 %	52,09 %	52,17 %
Wasserstoff	7,64 „	8,03 „	7,83 „
Stickstoff	12,34 „	12,36 „	12,17 „

Die Menge der beiden analysierten Substanzen betrug im ganzen 0,95 g. Um vor allem auch noch in dem alkoholischen Filtrate von dem Präparate I den übrigen Rest des aktiven Prolins zu gewinnen, verdünnte ich das Filtrat mit absolutem Alkohol, worauf ein schmutziger flockiger Niederschlag entstand, der, in Wasser gelöst, nach dem Eindampfen einen nicht krystallisierenden Sirup bildete und kein α-Prolin enthielt. Das letztere verblieb in der alkoholischen Lösung. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand abermals in etwas absolutem Alkohol aufgenommen, worauf vollständige Lösung der Substanz erfolgte. Beim Verdünnen durch weiteren Zusatz von absolutem Alkohol entstand nur ein unbedeutender flockiger Niederschlag. Das Filtrat von diesem vermischte ich mit Äther bis zur Entstehung einer deutlichen Trübung, filtrierte am nächsten Tage das Ausgeschiedene ab und verfuhr mit dem Filtrate ebenso wie zuvor. Aus keiner der Fraktionen gelang es, durch Aufnehmen der Substanz in absolutem Abkohol und starkes Abkühlen der Lösung ein völlig reines Präparat zu gewinnen, weshalb ich vorzog, das noch vorhandene aktive Prolin auf Umwegen beziehungsweise durch Racemisierung als racemisches Kupfersalz zu bestimmen. Dieser Prozeß fand in derselben Weise statt, wie dies bei der Verarbeitung der Ester-Fraktion II beschrieben ist. Das gewonnene racemische α-Prolinkupfer betrug 0,97 g entsprechend 0,68 g aktivem α-Prolin. Die Analyse dieses Kupfersalzes führte zu folgenden Ergebnissen:

0,2492 g lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 120° 0,0276 g an Gewicht und gaben 0,0604 g Kupferoxyd

Demnach:	Gefunden	Berechnet für racemisches α-Prolinkupfer $[Cu(C_5H_8NO_2)_2 + 2H_2O]$
Krystallwasser	11,08 %	10,99 %
Kupfer	19,35 „	19,36 „

Im ganzen lieferte die Esterfraktion III 2,3 g Leucin, 1,2 g Aminovaleriansäure, 0,6 g Alanin, 0,7 g racemisches und 1,63 g aktives Prolin.

Die angegebene Menge der Aminovaleriansäure bezieht sich nur auf diejenigen Präparate, deren Analyse gut übereinstimmende oder ziemlich gute Zahlen ergeben hatte. Die wirklich vorhandene Menge dieser Aminosäure muß bei weitem größer sein. Ihre Reingewinnung ist aber speziell, wenn das Gemenge nicht vorher racemisiert worden ist, mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Ester-Fraktion IV.

Die Ester dieser Fraktion lösten sich in der fünffachen Menge Wasser ohne Trübung auf, weshalb größere Mengen von Phenylalaninester in derselben kaum zu erwarten waren. Die Lösung schüttelte ich nach der Vorschrift von E. Fischer und F. Abderhalden[1]) mit Äther und die ätherische Lösung wiederum dreimal mit dem gleichen Volumen Wasser aus. Auf diese Weise erscheinen die Ester in zwei weitere Fraktionen geteilt: 1. in die Ester der ätherischen und 2. in die Ester der wässerigen Lösung.

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 1902, 36, 268.

1. Die Ester der ätherischen Lösung.

Nach Verdunstung des Äthers wurde der Rückstand mit konz. Salzsäure mehrmals eingedampft, hierauf mit Ammoniak befeuchtet und zur Trockne gebracht. Beim Übergießen mit ungefähr 20 ccm Wasser löste sich die Substanz alsbald auf. Diese Operation sollte die Abscheidung des in Wasser schwerer löslichen Phenylalanins ermöglichen, aber unter diesen Umständen konnte es in bedeutenderer Menge nicht vorhanden gewesen sein. Es wurde daher die chlorammoniumhaltige Lösung mit Wasser verdünnt, behufs Beseitigung des Chlors mit Bleihydroxyd gekocht und nach dem Ausfällen des in Lösung gegangenen Bleis mit Schwefelwasserstoff die chlor- und bleifreie Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Der Abdampfrückstand betrug 5,2 g. Denselben kochte ich zweimal mit absolutem Alkohol aus, wobei die jedesmalige Filtration erst nach dem Abkühlen der Flüssigkeit auf Zimmertemperatur stattfand. Diese Behandlung bezweckte hauptsächlich, die festen Aminosäuren von dem sirupartigen Anteil zu trennen und ihre Reingewinnung zu erleichtern. Auf diese Weise wurden die ursprünglichen rohen Aminosäuren in zwei Teile geteilt: a) in den in Alkohol unlöslichen Teil A und b) in den in Alkohol löslichen Teil B.

a) Der in absolutem Alkohol unlösliche Teil A der rohen Aminosäuren.

Derselbe war, soweit man aus dem mikroskopischen Bilde schließen konnte, stark leucinhaltig und um die Hauptmasse des Leucins abzuscheiden, wurde die Substanz in üblicher Weise in die Kupferverbindung übergeführt. Das sich während des Eindampfens der kupferhaltigen Lösung ausscheidende schwer lösliche Kupfersalz I hatte das Aussehen und wie die nachstehende Analyse beweist, auch die Zusammensetzung des Leucinkupfers:

0,2822 g Substanz gaben 0,0570 g Kupferoxyd
0,1923 „ „ „ 0,3130 „ Kohlensäure und 0,1304 g Wasser
0,1848 „ „ verbrauchten nach Kjeldahl 11,55 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Leucinkupfer $[Cu(C_6H_{12}NO_2)_2]$
Kupfer	19,60 %	19,60 %
Kohlenstoff	44,39 „	44,53 „
Wasserstoff	7,53 „	7,42 „
Stickstoff	8,75 „	8,66 „

Der sich durch Eindampfen des Filtrates vom Kupfersalz I ergebende Trockenrückstand wurde mit heißem Alkohol extrahiert, der ungelöst gebliebene Teil mit Wasser gekocht und die Flüssigkeit noch im lauwarmen Zustande von dem schwer löslichen in blaßblauen Blättchen krystallisierten Kupfersalze II, welches aus Leucinkupfer bestand, abfiltriert.

0,2094 g Substanz gaben 0,052 g Kupferoxyd

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Leucinkupfer $[Cu(C_6H_{12}NO_2)_2]$
Kupfer	19,83 %	19,60 %

Aus dem eingeengten Filtrate vom Kupfersalze II krytallisierten neben den Resten des Leucinkupfers noch andere leichter lösliche Kupfersalze als Leucinkupfer. Ihre Mengen waren indes viel zu klein, als daß ihre Isolierung in reinem Zustande

und in der für die Analyse notwendigen Menge mit Aussicht auf Erfolg verbunden gewesen wäre.

Aus den oben erwähnten vereinigten alkoholischen Auszügen wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit warmem Methylalkohol behandelt, wobei nur wenig Unlösliches zurückblieb und nach Verjagung des Methylalkohols das in Blättchen krystallisierende Kupfersalz nochmals mit Methylalkohol aufgenommen. Aus der Lösung schied sich nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nur ein geringer Bodensatz ab. Das nach der Verdunstung des Methylalkohols zweimal aus Wasser umkrystallisierte Kupfersalz, bestehend aus blauen krystallwasserfreien Blättchen, welche sich nicht schwer in Wasser und ebenso in 95%-igem Alkohol und noch leichter in Methylalkohol lösten. Dieses Kupfersalz entsprach in seinen Eigenschaften dem Isoleucinkupfer, dessen Identität auch durch das Ergebnis der Analyse bestätigt wurde.

0,2016 g Substanz gaben 0,0498 g Kupferoxyd.

0,1970 g Substanz gaben 0,3224 g Kohlensäure und 0,1339 g Wasser.

0,1446 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 9,2 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Isoleucinkupfer $[Cu(C_6H_{12}NO_2)_2]$
Kupfer	19,72 %	19,60 %
Kohlenstoff	44,63 „	44,53 „
Wasserstoff	7,55 „	7,42 „
Stickstoff	8,90 „	8,66 „

Die Menge des Präparates betrug 0,67 g.

b) Der in absolutem Alkohol lösliche Teil B der rohen Aminosäuren.

Der nach dem Abdestillieren des Alkohols erhaltene Rückstand war sirupartig und nach mehrtägigem Stehen schieden sich aus demselben flache prismatische Krystalle ab, deren Menge indes nicht bedeutend war und schätzungsweise kaum 0,2 g betragen konnte. Dennoch suchte ich dieselben durch Verwandlung in die Kupferverbindung zu isolieren und kochte den gesamten Rückstand in wässeriger Lösung mit Kupferoxyd, dampfte das kupferhaltige Filtrat völlig ein und extrahierte den schmierigen Rückstand mit Methylalkohol. Es blieb eine geringe Menge eines blaßblauen, in Wasser sehr schwer löslichen Kupfersalzes von dem Leucinkupfer entsprechender Krystallform und Farbe zurück.

Beim Destillieren der methylalkoholischen Lösung schied sich eine grün gefärbte krystallinische Masse ab, welche sich in überschüssigem warmem Äthylalkohol wieder löste. Da auf diese Weise eine Trennung des scheinbar grünen Kupfersalzes von den schmierigen Stoffen nicht zu erreichen war, verdünnte ich die alkoholische Lösung mit heißem Wasser und fällte das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus. Aus dem Abdampfrückstand des kupferfreien Filtrates begannen sich schon nach einer Stunde wieder die früher beobachteten flachen Prismen abzuscheiden und nach einigen Tagen wurde der größere Teil derselben mit Hilfe von möglichst wenig absolutem Alkohol von der schmierigen Masse getrennt. Der kleinere, mit den übrigen Stoffen in die alkoholische Lösung gegangene Teil schied sich auf Zusatz von Äther bis zur deutlichen Trübung aus, welche über Nacht verschwand. Statt dessen waren aber die Wandungen des Kölbchens mit flachen prismatischen Kryställchen besetzt.

Die krystallinische Substanz entwickelte, mit verdünnter Schwefelsäure und einem Körnchen Kaliumbichromat erhitzt, einen deutlichen Geruch nach Phenylacetaldehyd

und ihr zugehöriges Kupfersalz war nicht grün, wie es bei der Verarbeitung der ursprünglichen Masse den Anschein hatte, sondern lichtblau. Es löste sich schwer in Wasser und konnte durch die Verschiedenheit der Krystallform mit Leucinkupfer nicht verwechselt werden. Es lag zweifellos Phenylalanin vor. Es ist zu bemerken, daß das Kupfersalz ebenso die Reaktion auf Phenylalanin gab wie die freie Aminosäure. Leider war die Menge der Substanz zur Ausführung einer vollständigen Analyse unzureichend. Die obenerwähnte auffällige Grünfärbung kam nur den sirupartigen Anteile der Masse zu, welcher das Kupferoxyd mit grüner Farbe löste und die Abscheidung des schwerlöslichen Phenylalaninkupfers selbst mit Hilfe des Alkohols verhinderte.

2. Die Ester der wässerigen Lösung.

Die Lösung der Ester wurde mit Baryumhydroxyd, dessen Menge das Dreifache der Ester-Fraktion betrug, versetzt, drei Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt und darauf bei Zimmertemperatur einige Tage ruhig stehen gelassen, um die etwa vorhandene Asparaginsäure abzuscheiden.

Die ausgeschiedenen, auf einem Filter gesammelten und mit möglichst wenig Wasser gewaschenen Krystalle lösten sich in heißem Wasser leicht auf. Durch Einleiten von Kohlensäure in die heiße verdünnte Lösung wurde der Baryt bis auf einen geringen Rest ausgefällt. Das Filtrat hinterließ nach dem Eindampfen einen unbedeutenden Rückstand, der nur geringe Mengen organischer Substanzen enthielt. Die besagten Krystalle bestanden somit aus Baryumhydroxyd.

Aus dem Filtrate von den Krystallen, welches die gesamten Aminosäuren enthielt, fällte ich das Baryum genau mit verdünnter Schwefelsäure aus. Die baryumfreie Lösung ergab, auf dem Wasserbade eingedampft, 11,44 g Rückstand, dem eine zähe und hygroskopische Masse beigemengt war, welche beim Kochen mit absolutem Alkohol nur teilweise in Lösung ging. Das Auskochen mit absolutem Alkohol wurde solange wiederholt, bis der ungelöste Rückstand die Beschaffenheit einer zähen Masse verlor und zerbröckelte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols der vereinigten alkoholischen Auszüge und dem Behandeln des Destillationsrückstandes mit heißem absolutem Alkohol mischte ich die während des mehrstündigen ruhigen Stehens bei Zimmertemperatur entstandene Ausscheidung zu dem ersten mit Alkohol ausgekochten Rückstande. Es ergaben sich somit zwei Fraktionen der ursprünglichen rohen Aminosäuren und zwar: a) der in absolutem Alkohol unlösliche Teil A und b) der in demselben lösliche Teil B.

a) Der in absolutem Alkohol unlösliche Teil A der rohen Aminosäuren.

Derselbe war infolge der Wasserentziehung seitens des Alkohols bröckelig und an der Luft hygroskopisch. Da in dieser Masse, unter dem Mikroskop untersucht, Krystalle von der Form, wie sie der Asparaginsäure zukommt, beobachtet wurden, suchte ich vor allem diese abzuscheiden, weil die Asparaginsäure die Trennung der übrigen Aminosäuren, welche auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kupfersalze beruht, unter Umständen wesentlich erschweren kann. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit 70%-igem Alkohol erwärmt, wobei sie in Lösung ging, aus der sich aber beim Abkühlen ein krystallinischer Niederschlag ausschied, welcher aus einem Gemenge von Krystallen verschiedener Formen bestand, von denen die einen der Asparaginsäure und die anderen dem Leucin entsprachen.

Nach dem Abfiltrieren (Filtrat A) wurde der Filterrückstand in 70%-igem Alkohol unter Erwärmen gelöst, ruhig stehen gelassen und die Flüssigkeit von dem während des Auskühlens entstandenen, aus gröberen Krystallen bestehenden Bodensatz abgegossen und diese Behandlung nach je einigen Stunden wiederholt, bis schließlich der letzte Abguß über Nacht keine weitere Ausscheidung ergab.

Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen unter dem Mikroskop ließ eine Beimischung von Leucin zu den sehr wahrscheinlich aus Asparaginsäure bestehenden Krystallen nicht erkennen. Das Leucin blieb in Lösung. Die zu einem Ganzen vereinigten und aus Wasser umkrystallisierten Fraktionen ergaben ein Präparat, welches sich in jeder Beziehung als mit der Asparaginsäure identisch erwies. Die Substanz schmolz in zugeschlossener Kapillare bei 214°.

0,1914 g Substanz gaben 0,2528 g Kohlensäure und 0,0899 g Wasser.
0,1574 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 12,1 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Asparaginsäure ($C_4H_7NO_4$)
Kohlenstoff	36,02 %	36,09 %
Wasserstoff	5,22 „	5,26 „
Stickstoff	10,76 „	10,53 „

Zum Überfluß stellte ich auch das Kupfersalz dar, welches gleichfalls das charakteristische Aussehen des asparaginsauren Kupfers hatte.

Es gelang somit, auf die vorstehende Weise die Asparaginsäure von den anderen Aminosäuren zu trennen und in reiner Form zu gewinnen.

Die übrigen Aminosäuren waren neben einem möglicherweise noch vorhandenen kleinen Rest Asparaginsäure in dem Filtrate A, sowie in dem letzten 70%-igen alkoholischen Abgusse enthalten. Um das offenbar vorhandene Leucin aus diesen Flüssigkeiten abzuscheiden, wurde der Alkohol verdampft und nach starker Verdünnung mit heißem Wasser die Lösung mit Kupferoxyd gekocht. Aus dem blau gefärbten Filtrat schied sich beim Eindampfen alsbald ein schwer lösliches Salz (Kupfersalz a) ab, welches sich in Methylalkohol als fast ganz unlöslich erwies; somit war die gleichzeitige Anwesenheit des Isoleucinkupfers ausgeschlossen.

Das zweite, durch weiteres Eindampfen erhaltene Kupfersalz (b) wurde in getrocknetem Zustande mit Methylalkohol extrahiert. Die gelöste und aus Wasser umkrystallisierte Substanz war der Menge nach unbedeutend sowie unrein und dürfte mit Rücksicht auf die Krystallform wie die Löslichkeitsverhältnisse Isoleucin enthalten haben. Das in Methylalkohol unlösliche Kupfersalz war in Wasser schwer löslich und wurde dem zuerst erhaltenen Kupfersalz a beigemischt. Dieses Gemenge trägt die Bezeichnung Kupfersalz I.

Die Mutterlauge vom Kupfersalz b hinterließ einen harzigen Rückstand, der mit 95%-igem Alkohol gekocht wurde; der in Alkohol unlösliche Teil löste sich überwiegend in Wasser auf. Die Menge der in Wasser unlöslichen, mit Kupfersalz II bezeichneten Substanz war indes klein. Sowohl dieses Salz als auch das Kupfersalz I wurden zur weiteren Reinigung mit Wasser gekocht und die Flüssigkeit noch lauwarm abfiltriert. Die beiden Filterrückstände, deren Gesamtgewicht nach dem Trocknen nur 0,8 g betrug, bestanden aus Leucinkupfer und wiesen auch den entsprechenden Kupfergehalt auf.

0,2020 g des Kupfersalzes I gaben 0,0498 g Kupferoxyd.
0,1582 „ „ „ II „ 0,0388 „ „

Demnach:	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für Leucinkupfer $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2$
Kupfer	19,69	19,58	19,60 %

Der in Wasser lösliche Teil des in Alkohol unlöslichen kupferhaltigen Rückstandes, aus welchem das Kupfersalz II stammte, lieferte nach der Entkupferung einen dicken, in Alkohol sehr schwer löslichen Sirup, aus welchem sich nach mehreren Tagen eine krystallinische Substanz ausschied, die nach der Umkrystallisation aus Wasser 50,88 % Kohlenstoff, 9,23 % Wasserstoff und 11,06 % Stickstoff enthielt. Da ihre Menge nur gering und auch ihre Reinheit nicht verbürgt war, erscheint es unzulässig, das Resultat der Analyse, welches übrigens keineswegs für die Reinheit der Substanz spricht, auf irgend eine Formel berechnen zu wollen.

Die kupferhaltige alkoholische Lösung (aus der Mutterlauge vom Kupfersalz b stammend) ergab nach dem Abdestillieren des Alkohols eine zähe blaue Masse, die sich in entkupfertem Zustande nur zum Teil in Alkohol löste und aus der eine Substanz von demselben Aussehen wie die vorher erwähnte, aber nicht näher bestimmte Substanz, krystallisierte.

b) Der in absolutem Alkohol lösliche Teil B der rohen Aminosäuren.

Dieser Teil der Aminosäuren wurde in derselben Weise für die Untersuchung auf Prolin vorbereitet, wie der analoge alkoholische Auszug der rohen Aminosäuren, welche aus der vorherigen Ester-Fraktion III stammten. Derselbe enthielt eine hygroskopische, in absolutem Alkohol schwer lösliche Masse, welche dieselben Eigenschaften zeigte, wie die in dem vorher untersuchten Teile A vorgefundene. Indes war ihre Menge nicht bedeutend.

Das α-Prolin blieb in der alkoholischen Lösung. Das racemische α-Prolin wurde, wie bei der Verarbeitung der vorherigen Ester-Fraktionen, als Kupfersalz gewonnen (0,7 g) und seine Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

0,2056 g lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen bei 120° 0,0224 g an Gewicht und gaben 0,0498 g Kupferoxyd.

0,1774 g lufttrockene Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 11,1 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für racemisches α-Prolinkupfer $[Cu(C_5H_8NO_2)_2 + 2H_2O]$
Krystallwasser	10,90 %	10,99 %
Kupfer	19,34 „	19,36 „
Stickstoff	8,76 „	8,55 „

Wie auch die Analysen der aus den drei vorherigen Ester-Fraktionen dargestellten α-Prolinpräparate beweisen, läßt sich das α-Prolin nach Kjeldahl glatt verbrennen.

Wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins einer zähen und hygroskopischen Masse bot die Reingewinnung des aktiven Prolins im vorliegenden Falle wenig Aussicht, weshalb ich den Racemisierungsprozeß vorzog, wobei sich aber noch andere Aminosäuren, vermutlich aus der beigemengten zähen Substanz, gebildet haben, welche der Hauptsache nach von dem α-Prolin mit Hilfe des absoluten Alkohols getrennt werden konnten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des zugehörigen Kupfersalzes wurden 1,7 g reines Salz gewonnen, dessen Analyse zu gut stimmenden Zahlen führte.

0,2530 g lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen bei 120° 0,0278 g an Gewicht und gaben 0,0614 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für racemisches α-Prolinkupfer $[Cu(C_5H_8NO_2)_2 + 2H_2O]$
Krystallwasser	10,99 %	10,99 %
Kupfer	19,38 „	19,36 „

Im ganzen wurden aus dieser Fraktion 2,5 g Leucin, 0,54 g Isoleucin, 0,77 g Asparaginsäure, 0,49 racemisches und 1,2 g linksdrehendes α-Prolin, ferner eine nicht näher bestimmte geringe Menge Phenylalanin gewonnen.

Der größere Teil des Leucins, die gesamte angegebene Menge Isoleucin, ferner das Phenylalanin wurden aus dem in Äther löslichen Teil der Ester (I), der kleinere Teil des Leucins, die Asparaginsäure und das α-Prolin dagegen aus der wässerigen Lösung der Ester (II) erhalten.

Das Leucin und Isoleucin, ferner die beiden Proline sind aus den Kupfersalzen berechnet. Die Bestimmung der Menge des aktiven α-Prolins fand, wie dies im vorstehenden angeführt wurde, durch vorherige Racemisierung statt. Diese Art der Berechnung der Menge der freien Aminosäuren wendete ich auch bei den übrigen Ester-Fraktionen an.

Ester-Fraktion V.

Die Fraktion wurde anfänglich in derselben Weise zergliedert wie die vorhergehende Ester-Fraktion IV und vor allem in die Ester der ätherischen und in die Ester der wässerigen Lösung geteilt.

I. Die Ester der ätherischen Lösung.

Nach Verseifung der Ester durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure wurde der Rückstand mit Ammoniak befeuchtet und neuerdings zur Trockne gebracht. Beim Übergiessen der Substanz mit etwas kaltem Wasser ging sie, wenn auch langsamer, als dies beim Leucin unter gleichen Umständen der Fall ist, in Lösung. Die mit Hilfe von Bleihydroxyd chlorfrei gemachten Aminosäuren bildeten eine krümelige Masse und wogen 3,3 g. Der beim Behandeln mit absolutem Alkohol zurückgebliebene Teil ist mit A, der in Lösung gegangene Teil mit B bezeichnet.

a) Der in absolutem Alkohol unlösliche Teil A der rohen Aminosäuren.

Die Substanz löste sich, mit 70%-igem Alkohol erwärmt, leicht auf, und beim Stehen der Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur setzte sich nur ein unbedeutender Bodensatz ab, von welchem die Flüssigkeit abfiltriert und behufs Krystallisation auf ein kleines Volumen eingedampft wurde. Es schied sich eine in flachen Prismen krystallisierte Substanz ab, deren Menge indes nur klein war, und da sie sich auch in Wasser nicht allzu schwer löste, war die Hoffnung, diese Substanz durch Umkrystallisation aus Wasser zu reinigen und in einer für die Analyse notwendigen Menge zu gewinnen, nicht vorhanden. Aus diesem Grunde wurden die Krystalle auf einem kleinen Filter gesammelt, durch starkes Absaugen möglichst gut von der Mutterlauge getrennt, in wässerige stark verdünnte Lösung gebracht und mit Kupferoxyd zwei Stunden gekocht. Das gewonnene Kupfersalz, welches kein Krystallwasser enthielt, war in zwei Fraktionen, I und II, geteilt. Beide Fraktionen entwickelten, ebenso wie die ursprüngliche Substanz, mit verdünnter Schwefelsäure und Kalium-

bichromat erhitzt, einen sehr deutlichen Geruch nach Phenylacetaldehyd, und ihre Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

0,2062 g der Fraktion I gaben 0,3920 g Kohlensäure, 0,0996 g Wasser und 0,0454 g Kupferoxyd.

0,1064 g der Fraktion II gaben 0,0218 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für Phenylalaninkupfer $[Cu(C_9H_{10}NO_2)_2]$
Kohlenstoff	51,85 %	—	55,19 %
Wasserstoff	5,37 „	—	5,11 „
Kupfer	17,58 „	16,36 %	16,20 „

Das Kupfersalz I bestand offenbar aus einem nicht ganz reinen Phenylalaninkupfer. Möglicherweise war es mit Leucinkupfer, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und dessen Kohlenstoffgehalt bedeutend niedriger ist, verunreinigt. Dieser beträgt nämlich 44,53 %. Der Kupfergehalt des Präparates II stimmt mit dem des Phenylalaninkupfers gut überein. Leider gestattete die allzu geringe Menge dieser Substanz die Ausführung der vollständigen Analyse nicht.

b) Der in absolutem Alkohol lösliche Teil B der rohen Aminosäuren.

Der Destillationsrückstand dieses Teiles löste sich beim neuerlichen Behandeln mit absolutem Alkohol in der Wärme völlig auf, und beim Stehen bis zum nächsten Tage setzte sich kein merklicher Bodensatz ab, weshalb der Alkohol verjagt und der Rückstand aus Wasser krystallisiert wurde. Die aus dem Sirup krystallisierte Substanz bestand aus länglichen tafelförmigen Krystallen, welche mit Hilfe von möglichst wenig absolutem Alkohol von der sirupartigen Mutterlauge getrennt werden konnten. Durch Wiederholung derselben Behandlung gewann ich aus der in Alkohol gelösten Mutterlauge auch noch eine kleine Menge derselben Substanz und fällte den noch in der alkoholischen Lösung vorhandenen Rest mit Äther aus. Die drei Fraktionen hatten nicht nur dieselbe Krystallform, sondern erzeugten beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat deutlich den Geruch nach Phenylacetaldehyd. Ihre Gesamtmenge betrug nur ungefähr 0,5 g und die weitere Reinigung der Substanz durch Umkrystallisation hätte zu solchen Verlusten geführt, daß eine für die Ausführung der Analyse notwendige Menge reiner Substanz voraussichtlich nicht erhalten worden wäre. Dagegen ist das Kupfersalz des Phenylalanins infolge seiner Schwerlöslichkeit bei derartigen kleinen Mengen ursprünglicher Substanz reiner zu gewinnen als diese selbst. Zur Herstellung des Kupfersalzes verwendete ich nicht das Kupferoxyd sondern das Kupfercarbonat. Denn nach dem Kochen der Phenylalaninlösung mit überschüssigem Kupferoxyd, wie dies bei der Verarbeitung des in absolutem Alkohol unlöslichen Teiles A geschah, filtrierte die Flüssigkeit sehr langsam und schlecht. Das Filtrat war nämlich brauntrübe und erst durch wiederholtes Zurückgießen auf das Filter erschien die Flüssigkeit klar und infolge des gelösten Kupfers lichtblau. Bei Anwendung von Kupfercarbonat trat dieser mißliche Umstand nicht ein, sondern die Flüssigkeit ließ sich leicht und völlig klar von dem überschüssigen Kupfercarbonat abfiltrieren. Das Phenylalanin schien das Kupfer schwerer zu binden als die übrigen untersuchten Aminosäuren, weshalb ich das Kochen der Lösung mit Kupfercarbonat auf zwei Stunden ausgedehnt habe.

Das erhaltene in Wasser schwer lösliche Kupfersalz war krystallwasserfrei, gab deutlich die Phenylacetaldehydreaktion und auch das Ergebnis der Analyse spricht deutlich dafür, daß Phenylalaninkupfer vorlag.

0,1954 g Substanz gaben 0,3930 g Kohlensäure, 0'0878 g Wasser und 0,0404 g Kupferoxyd.
0,1042 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 5,15 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Phenylalaninkupfer [$Cu(C_9H_{10}NO_2)_2$]
Kohlenstoff	54,85 %	55,19 %
Wasserstoff	4,99 „	5,11 „
Stickstoff	6,92 „	7,15 „
Kupfer	16,51 „	16,20 „

Abgesehen von der Krystallform unterscheidet sich das Phenylalaninkupfer von Leucinkupfer, welches gleichfalls in Wasser sehr schwer löslich ist, leicht beim Erhitzen. Während das Leucinkupfer selbst bei vorsichtigem Erhitzen an der Luft leicht verglimmt und im Sauerstoffstrom unter gleichen Bedingungen förmlich versprüht, wobei diese Wärmereaktion, einmal eingetreten, im Verbrennungsrohr nicht aufzuhalten ist, verhält sich das Phenylalaninkupfer, selbst im Sauerstoffstrome vorsichtig erhitzt, bei weitem ruhiger und es kann die Analyse in geteiltem Schiffchen ohne Gefahr des Mißlingens des Versuches bewerkstelligt werden. Das Leucinkupfer dagegen mischte ich stets mit der zwanzigfachen Menge Kupferoxyd und brachte das Gemisch in ein geteiltes Schiffchen, worauf die Verbrennung auch jedesmal gelang.

II. Die Ester der wässerigen Lösung.

Nach der Verseifung der Ester mit Baryumhydroxyd schieden sich aus der Lösung im Laufe mehrerer Tage Krystalle ab, die sich schwer in heißem Wasser lösten. Aus dieser Lösung wurde der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Der Abdampfrückstand betrug 3,2 g und bestand aus Krystallen von der Form, wie sie der Asparaginsäure zukommen. Eine einmalige Umkrystallisation genügte, um das Präparat rein zu bekommen. Es schmolz in zugeschmolzener Kapillare bei 214° und seine Identität mit Asparaginsäure ist aus dem Ergebnisse der nachstehenden Analyse ersichtlich:

0,1948 g Substanz gaben 0,2582 g Kohlensäure und 0,0954 g Wasser
0,2276 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 17,3 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Asparaginsäure ($C_4H_7NO_4$)
Kohlenstoff	36,15 %	36,09 %
Wasserstoff	5,44 „	5,26 „
Stickstoff	10,64 „	10,53 „

Das Filtrat vom asparaginsauren Baryum hinterließ nach vorheriger genauer Ausfällung des Baryums mit verdünnter Schwefelsäure als Abdampfrückstand 11,5 g einer mit Krystallen durchsetzten hygroskopischen harten Masse, deren nicht allzu verdünnte Lösung einer fraktionierten Fällung mit Alkohol unterworfen wurde, wobei sich fünf Fraktionen ergaben, von welchen aber die fünfte Fraktion nur gering war und eine gesonderte Untersuchung nicht lohnte.

Die ersten drei Fraktionen zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zu Globoiden vereinigte Nadeln, welche letzteren sich beim wiederholten Umkrystallisieren verflachten. Die Globoide waren von der anhängenden hygroskopischen Masse nicht vollständig zu trennen und auch die Wiederholung der Fällung aus wässeriger Lösung mit Alkohol führte nicht zum Ziele. Im übrigen sprachen alle Anzeichen dafür, daß es sich nicht um einen einheitlichen krystallinischen Körper handelte. Zur weiteren Trennung der Stoffe wurden die drei ersten Fraktionen in das Kupfersalz

verwandelt. Die drei aus Wasser umkrystallisierten Kupfersalze hatten das charakteristische Aussehen des asparaginsauren Kupfers, welches aber, wie das Ergebnis der nachstehenden Analysen beweist, nicht völlig rein war.

0,2048 g der lufttrocknen Fraktion I verloren beim Trocknen bei 120° 0,0570 g an Gewicht und gaben 0,0594 g Kupferoxyd.

0,1434 g der bei 120° getrockneten Fraktion II gaben 0,0570 g Kupferoxyd.

0,2052 g der lufttrocknen Fraktion III verloren beim Trocknen bei 120° 0,0580 g an Gewicht und gaben 0,0592 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden a) in der lufttrockenen Substanz			Berechnet für asparaginsaures Kupfer a) mit Krystallwasser
	I	II	III	$[CuC_4H_5NO_4 + 4^1/_2 H_2O]$
Krystallwasser	27,83 %	—	28,27 %	29,41 %
Kupfer	23,16 „	—	23,04 „	23,02 „
	b) in der bei 120° getrockneten Substanz			b) ohne Krystallwasser $[CuC_4H_5NO_4]$
Kupfer	32,09 %	31,74 %	32,11 %	32,61 %

Wegen ihrer ziemlichen Gleichheit wurden die drei Kupfersalze mit einander vermengt und entkupfert. Die erste Krystallisation des kupferfreien Präparates zeigte nur die Krystallformen der Asparaginsäure, schmolz in zugeschmolzener Kapillare bei 214° und ihre Analyse ergab Zahlen, welche mit denen der Asparaginsäure in guter Übereinstimmung stehen:

0,1894 g Substanz gaben 0,2520 Kohlensäure und 0,0904 g Wasser.

0,1782 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 13,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Asparaginsäure $[C_4H_7NO_4]$
Kohlenstoff	36,29 %	36,09 %
Wasserstoff	5,30 „	5,26 „
Stickstoff	10,53 „	10,53 „

Die zweite Krystallfraktion zeigte weniger einheitliche Krystallformen, bestand aber offenbar noch vorwiegend aus Asparaginsäure. Da aber die Menge dieser Substanz nicht von Belang war, habe ich sie nicht näher untersucht.

Die Fraktion IV wurde gleichfalls in die Kupferverbindung übergeführt. Es ergaben sich 0,36 g eines in Wasser schwerer löslichen Kupfersalzes. Das aus diesem durch Entkupferung gewonnene Präparat bestand, wie dies durch die mikroskopische Untersuchung leicht festzustellen war, aus einem Gemisch verschiedener Aminosäuren.

Die Filtrate von den Kupfersalzen, welche aus den vier Fällungen erhalten worden waren, wurden gesondert bis zur Sirupdicke eingedampft, die Rückstände am nächsten Tage mit kaltem Wasser angerührt, wobei nur wenig Unlösliches zurückblieb und die wässerigen filtrierten Lösungen vollends eingedampft, sodaß nach dem Abkühlen die dicken und zähen Massen zu einer harzartigen festen Substanz erstarrten. Beim Extrahieren mit heißem Alkohol ging bei allen vier Proben nur wenig Substanz in Lösung. Nach Entkupferung des in Alkohol Unlöslichen ergaben sich als Abdampfrückstände Sirupe von augenscheinlich gleicher Beschaffenheit, die zwecks Abscheidung der eventuell vorhandenen Glutaminsäure mit kalter konzentrierter Salzsäure angerührt und im Eiskasten über Nacht stehen gelassen wurden. Tatsächlich entstand bei jeder Probe eine krystallinische Ausscheidung eines salzsauren Salzes, dessen Menge allerdings nicht bedeutend war und das ich daher auf einem gemeinsamen Asbestfilter sammelte, mit eisgekühlter konzentrierter Salzsäure nachwusch und hierauf in Wasser

löste; aus dieser Lösung wurde das Chlor durch Kochen mit Bleihydroxyd beseitigt. Das aus dem entbleiten Filtrate erhaltene und umkrystallisierte Präparat wog kaum 0,2 g, enthielt wohl Krystallformen der Glutaminsäure, war aber nicht rein.

Die salzsäurehaltigen Filtrate von dem chlorwasserstoffsauren Salze aller vier Proben wurden vereinigt, bis zum Sirup eingedampft und abermals auf Glutaminsäure wie zuvor geprüft. Es bildete sich aber nur eine geringe Menge eines salzsauren Salzes, worauf das Ganze noch durch weiteren Zusatz von konzentrierter Salzsäure verdünnt und sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde. Die Flüssigkeit, auf dem Wasserbade eingedampft, ergab einen sirupartigen Rückstand, von welchem beim Verrühren mit konzentrierter Salzsäure infolge eines Missgeschickes ungefähr die Hälfte verloren ging. Nach eintägigem ruhigem Stehenlassen im Eisschrank schied sich ein krystallinischer Bodensatz ab, der auf einem Asbestfilter gesammelt und durch Kochen seiner wässerigen Lösung mit Bleihydroxyd — wobei sich infolge der gleichzeitigen Anwesenheit von Chlorammonium Ammoniak entwickelte — entchlort wurde. Das aus dem entbleiten Filtrate gewonnene und umkrystallisierte Präparat betrug ungefähr 0,2 g, löste sich leicht in 70%-igem Alkohol bis auf einen kleinen Rest auf und bestand somit nicht aus Glutaminsäure. Vorsichtig umkrystallisiert, bestand die erste Krystallisation aus einer geringen Menge Blättchen. Aus der sich selbst überlassenen Mutterlauge bildeten sich nach zwei Tagen größere Krystalle, welche in geschlossener Kapillare bei 160° schmolzen und die dem Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen nach identisch mit dem weiter unten beschriebenen Glutaminsäureanhydrid waren.

Aus dem salzsäurehaltigen Filtrate von dem untersuchten chlorwasserstoffsauren Salze wurde durch Entchlorung mit Bleihydroxyd wiederum ein Sirup erhalten, aus dem sich nach mehrtägigem Stehen ein Gemenge von Körpern mit verschiedener Krystallform ausschied, welches ich wegen der nicht entsprechenden Menge und Reinheit nicht weiter untersuchte.

Der sirupartige, nicht mehr krystallisierende Anteil enthielt nach dem Trocknen im Wassertrockenschrank 8,2% Stickstoff. Diesen Sirup kombinierte ich mit β-Naphtalinsulfochlorid nach der Vorschrift von E. Fischer und P. Bergell[1]). Das Reaktionsprodukt bestand aus einer weichen harzartigen Masse, die nicht zur Kristallisation zu bringen war und selbst nach mehrwöchigem Aufbewahren unter Wasser keine krystallinische Struktur angenommen hatte.

Aus dem alkoholischen Filtrate von der Fällung V wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, wobei nur wenig Ungelöstes zurückblieb, und derselbe Vorgang nochmals wiederholt, worauf sich der Destillationsrückstand in absolutem Alkohol völlig löste. Nach Verjagung des Alkohols blieb ein Sirup zurück, den ich durch Kochen seiner wässerigen Lösung mit Kupferoxyd in die Kupferverbindung überführte. Diese bestand aus einer nichtkrystallisierenden schmierigen Masse, welche beim Kochen mit Alkohol nur zum Teil in Lösung ging. Den beim Abkühlen der filtrierten alkoholischen Flüssigkeit entstandenen Niederschlag mischte ich dem in heißem Alkohol unlöslichen Teil (I) zu.

Derselbe löste sich unter Zurücklassung eines unbedeutenden schmutzigen Anteiles leicht in Wasser auf und ließ sich nicht zur Krystallisation bringen. Racemi-

[1]) Über die β-Naphtalinsulfoderivate der Aminosäuren. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1902, 35, 3779.

sches Prolinkupfer war demnach entweder gar nicht oder nur in ganz untergeordneter Menge vorhanden.

Der kupferhaltige alkoholische Auszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Alkohols einen Sirup (II), der nicht krystallisierte und sich in Wasser sehr leicht löste.

Die beiden kupferhaltigen Substanzen (I und II) wurden entkupfert und die nichtkrystallisierenden kupferfreien Massen mit kalter konzentrierter Salzsäure gelöst und dann gekühlt. Über Nacht schied sich nur eine geringfügige Menge eines Salzes ab. Nach weiterem Zusatz von konzentrierter Salzsäure kochte ich die Flüssigkeit sechs Stunden am Rückflußkühler und dampfte dieselbe hierauf auf dem Wasserbade ein, wobei bereits Krystallisation eintrat, die bei der Probe II stärker war als bei der Probe I. Die Abdampfrückstände lösten sich in konzentrierter kalter Salzsäure nicht vollständig auf und nach eintägigem Stehen im Eiskasten setzte sich ein krystallinischer Bodensatz ab, der mit Hilfe von Bleihydroxyd in der schon bekannten Weise von Chlor befreit wurde. Die erste aus der chlor- und bleifreien Lösung erhaltene Krystallfraktion bestand aus einer kleinen Menge Blättchen. Die zweite Krystallfraktion zeigte grobe Krystalle, die sich schon durch ihre Löslichkeitsverhältnisse deutlich von der Glutaminsäure unterschieden. Im Wassertrockenschranke und selbst bei 110° getrocknet nahmen sie an Gewicht nur äußerst wenig ab, so daß das Vorhandensein von Krystallwasser nicht anzunehmen war. Dagegen verloren sie ihre wasserhelle Durchsichtigkeit und wurden milchig trübe. Die Substanz reagierte auf Lackmuspapier deutlich sauer, löste sich sehr leicht in Wasser sowie unschwer in 70%-igem Alkohol auf und schmolz in geschlossener Kapillare bei 158°. Die beiden aus den kupferhaltigen Massen I und II erhaltenen Präparate verhielten sich ganz gleich und waren offenbar identisch. Die Menge der fraglichen Substanz I betrug nur 0,15 g, denn es war eine wiederholte Krystallisation der Substanz aus Wasser nötig, um sie von den schmierigen Stoffen vollständig zu befreien. Dagegen reichte die Menge der Substanz II zur Ausführung der Elementaranalyse und der Stickstoffbestimmung aus, deren Ergebnisse folgende waren:

0,1788 g Substanz gaben 0,3046 g Kohlensäure und 0,0874 g Wasser.
0,1700 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 13,4 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Glutaminsäureanhydrid ($C_5H_7NO_3$)
Kohlenstoff	46,46 %	46,51 %
Wasserstoff	5,43 „	5,43 „
Stickstoff	11,04 „	10,85 „

Die vereinigten Mutterlaugen der Präparate I und II lieferten noch 0,4 g derselben Substanz, die aber nicht vollständig rein war.

In dem nächsten Abschnitt, welcher die Ester-Fraktion VI betrifft, wird gezeigt, daß die fragliche Substanz beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd tatsächlich Glutaminsäure gibt.

Das salzsaure Filtrat vom chlorwasserstoffsauren Glutaminsäureanhydrid wurde mit Bleihydroxyd entchlort. Das Produkt bestand aus einem Sirup, der zum kleineren Teil krystallisierte. Es war aber schwierig, die feste Substanz von den sirupartigen Stoffen vollständig zu trennen, was nur unter stärkerem Verlust von Substanz zu erreichen war. Die Menge des schließlich erhaltenen und aus glänzenden Blättchen bestehenden Präparates von nicht verbürgter Reinheit war nur gering.

Im ganzen lieferte die Ester-Fraktion V 0,55 g Phenylalanin, 4 g Asparaginsäure und 1,07 g Glutaminsäureanhydrid.

Das gesamte Phenylalanin entfiel auf „die Ester der ätherischen Lösung“, während die übrigen Aminosäuren aus „der wässerigen Lösung der Ester“ stammten.

Ester-Fraktion VI.

Dieselbe wurde auf eine ähnliche Art verarbeitet, wie die Ester der letzten Fraktion.

I. Die Ester der ätherischen Lösung.

Das Produkt der Verseifung wog 1,7 g; es wurde mit absolutem Alkohol angerührt. Der in Alkohol unlösliche Teil gab deutlich die Reaktion auf Phenylalanin. Die Analyse der aus Wasser umkrystallisierten Substanz führte zu folgenden Ergebnissen:

0,1716 g Substanz gaben 0,4008 g Kohlensäure und 0,1036 g Wasser.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Phenylalanin ($C_9H_{11}NO_2$)
Kohlenstoff	63,70 %	65,45 %
Wasserstoff	6,71 „	6,67 „

Die Substanz bestand jedenfalls aus einem nicht ganz reinen Phenylalanin und um zu einem reineren Präparate zu gelangen, stellte ich aus dem noch vorhandenen Rest das Kupfersalz dar. Aber auch dieses erwies sich, wie dies aus dem Ergebnis der nahestehenden Analyse ersichtlich ist, als nicht völlig rein. Leider gestattete die zur Verfügung stehende geringe Menge des Präparates nicht, eine vollständige Reinigung zu erzielen.

0,2000 g Substanz gaben 0,3996 g Kohlensäure, 0,0898 g Wasser und 0.0412 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Phenylalaninkupfer [$Cu(C_9H_{10}NO_2)_2$]
Kohlenstoff	54,49 %	55,19 %
Wasserstoff	4,99 „	5,11 „
Kupfer	16,45 „	16,20 „

Der alkoholische Auszug der rohen Aminosäuren enthielt auch noch Phenylalanin. Da aber gleichzeitig andere Aminosäuren anwesend waren, gelang seine Reingewinnung nicht.

II. Die Ester der wässerigen Lösung.

Nach der Verseifung der Ester mit Baryumhydroxyd schied sich kein asparaginsaures Baryum aus. Die Ausbeute an rohen Aminosäuren betrug 13,4 g; sie bildeten eine hornige Masse, welche zweimal mit 70%-igem Alkohol ausgekocht wurde. Die alkoholische Flüssigkeit filtrierte ich jedesmal erst nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ab, wusch das Ungelöste mit 70%-igem Alkohol nach und unterzog es einer fraktionierten Krystallisation aus Wasser.

Die Schmelzpunkte der drei Krystallfraktionen lagen bei 193—194°. Ihre sonstigen Eigenschaften und die Analysenzahlen stimmten mit denen der Glutaminsäure überein.

0,2078 g der Krystallfraktion I verbrauchten nach Kjeldahl 14,4 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
0,1848 „ „ „ II gaben 0,2754 g Kohlensäure und 0,0978 g Wasser.
0,2058 „ „ „ „ verbrauchten nach Kjeldahl 14,1 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
0,1628 „ „ „ III „ „ „ 11,3 „ „ „

Demnach:	Gefunden			Berechnet für Glutaminsäure ($C_5H_9NO_4$)
	I	II	III	
Kohlenstoff	—	40,64 %	—	40,82 %
Wasserstoff	—	5,88 „	—	6,12 „
Stickstoff	9,70 %	9,59 „	9,72 %	9,52 „

Aus einem Teil der Krystallisation I stellte ich das Kupfersalz her, dessen Kupfergehalt dem des glutaminsauren Kupfers entsprach:

0,2760 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,1044 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für glutaminsaures Kupfer ($CuC_5H_7NO_4$)
Kupfer	30,20 %	30,42 %

Der zur Extraktion der rohen Aminosäuren verwendete 70 %-ige Alkohol hinterließ nach dem Verdampfen einen Sirup, der keine Neigung zur Krystallisation hatte. Derselbe wurde mehrmals mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Abdampfrückstand mit konzentrierter Salzsäure angerührt, im Eiskasten über Nacht stehen gelassen und weiter so verfahren, wie dies in ähnlichem Falle bei der Verarbeitung der vorhergehenden Esterfraktion stattgefunden hatte. Die aus dem ausgeschiedenen salzsauren Salze nach dem Entchloren gewonnene Substanz ging beim Behandeln mit kaltem 70 %-igem Alkohol größtenteils in Lösung. Nach Verjagung des Alkohols und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser bildeten sich aus der Lösung, der freien Verdunstung überlassen, im Laufe einiger Tage grobe, wasserhelle Krystalle von denselben Eigenschaften, wie sie in der vorhergehenden Ester-Fraktion V beschrieben worden sind. Nach abermaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt der Substanz, welche kein Krystallwasser enthielt, bei 158°. Die wässerige Lösung derselben drehte die Polarisationsebene nach links und, mit Kupferoxyd gekocht, färbte sich die Flüßigkeit nur schwach lichtgrün. Zur Bildung eines krystallisierenden Kupfersalzes kam es nicht. Das Ergebnis der Analyse spricht für Glutaminsäureanhydrid.

0,1802 g Substanz gaben 0,3072 g Kohlensäure und 0,0840 g Wasser.
0,1496 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 11,8 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Glutaminsäureanhydrid ($C_5H_7NO_3$)
Kohlenstoff	46,50 %	46,51 %
Wasserstoff	5,18 „	5,43 „
Stickstoff	11,04 „	10,85 „

Im ganzen betrug die Menge dieser Substanz 1,6 g. Hiervon erhitzte ich einen Teil sechs Stunden mit 10 %-iger Baryumhydroxydlösung am Rückflußkühler. Nach genauem Ausfällen des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen des Filtrates und Umkrystallisieren des Abdampfrückstandes hatte das Präparat alle Eigenschaften der Glutaminsäure. Sein Schmelzpunkt lag bei 196° und das Ergebnis der Analyse bestätigt ebenfalls seine Identität mit Glutaminsäure:

0,1820 g Substanz gaben 0,2722 g Kohlensäure und 0,1018 g Wasser.
0,1266 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 8,8 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Glutaminsäure ($C_5H_9NO_4$)
Kohlenstoff	40,79 %	40,82 %
Wasserstoff	6,22 „	6,12 „
Stickstoff	9,73 „	9,52 „

Da ich über die entsprechende Menge des ursprünglichen Präparates nicht ver-

fügte, konnte ich keine weiteren Versuche vornehmen, um noch andere Anhaltspunkte zu gewinnen, daß tatsächlich Glutaminsäureanhydrid vorlag.

Der aus dem salzsäurehaltigen Filtrate von Glutaminsäureanhydridchlorhydrat erhaltene Abdampfrückstand wurde wiederum mehrmals mit konzentrierter Salzsäure eingedampft und weiter in der schon bekannten Weise verfahren. Das ausgeschiedene salzsaure Salz ergab nach der Entchlorung ein Produkt, welches nur kleine Mengen Glutaminsäureanhydrid enthielt. Es bestand hauptsächlich aus einem in 70 %-igem Alkohol schwerlöslichen Gemenge verschiedener Aminosäuren, deren Trennung voneinander mit Hilfe ihrer Kupferverbindungen schon wegen der für diesen Zweck nicht hinreichenden Menge Substanz ohne Erfolg blieb.

Aus der Esterfraktion VI wurden im ganzen 0,7 g Phenylalanin, 4,6 g Glutaminsäure und 1,6 Glutaminsäureanhydrid erhalten. Das letztere, auf Glutaminsäure umgerechnet, ergibt 1,8 g Glutaminsäure. Somit beträgt die gesamte Glutaminsäure 6,4 g.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die Mengen der aus 248 g wasser- und aschenfreien Albumosen isolierten Aminosäuren, welche indes nicht streng zu nehmen sind. Denn während Glykokoll, racemisches Prolin, Leucin, Asparaginsäure und andere Aminosäuren leichter zugänglich sind, fällt es ungemein schwer, die wirklich vorhandene Menge der Aminovaleriansäure auch nur annähernd zu schätzen. Die Trennung der Aminovaleriansäure von den übrigen Aminosäuren ist mit großen Schwierigkeiten verbunden und ohne Racemisierung schwer erreichbar. In Wirklichkeit beträgt die Menge der Aminovaleriansäure weit mehr als die aufgeführte Zahl angibt. Aber auch die Zahlen für die übrigen Aminosäuren sind nur als Minimalzahlen aufzufassen, weil die Isolierung der einzelnen Aminosäuren im reinen Zustande mitunter mit beträchtlichen Verlusten verbunden ist.

Aminosäuren	Aus den veresterten Albumosen durch direkte Abscheidung	Ester-Fraktionen					Im ganzen
		I und II	III	IV	V	VI	
Glykokoll	23,40 g	0,64 g	—	—	—	—	24,04 g
Alanin	—	4,91 „	0,60 g	—	—	—	5,51 „
Aminovaleriansäure	—	0,40 „	1,20 „	—	—	—	1,60 „
Racemisches α-Prolin	—	0,20 „	0,70 „	0,49 g	—	—	1,39 „
Aktives α-Prolin	—	0,25 „	1,63 „	1,20 „	—	—	3,08 „
Leucin	—	0,40 „	2,32 „	2,50 „	—	—	5,22 „
Isoleucin	—	—	—	0,54 „	—	—	0,54 „
Asparaginsäure	—	—	—	0,77 „	4,00 g	—	4,77 „
Glutaminsäure	—	—	—	—	—	4,60 g	4,60 „
Glutaminsäureanhydrid	—	—	—	—	1,07 „	1,60 „	2,67 „
Phenylalanin	—	—	—	—	0,55 „	0,70 „	1,25 „

Die am stärksten vertretene Aminosäure ist entschieden das Glykokoll, welches als das hauptsächlichste hydrolytische Spaltungsprodukt der Albumosen unter den Monaminosäuren zu betrachten ist. Die Menge der übrigen einzelnen Aminosäuren tritt gegenüber der des Glykokolls wesentlich zurück. Es entsteht nun die Frage, wie die erhaltenen Zahlen zu deuten sind und ob mit Rücksicht auf die bedeutende Menge Glykokoll, welche die Albumosen des Fleischextraktes lieferten, sich etwa die

Identität der letzteren mit Leim beziehungsweise mit Gelatosen feststellen läßt; denn Leim gibt bekanntlich bei der Hydrolyse eine große Menge Glykokoll.

Hydrolytische Spaltung des Leims im Vergleich mit der der Fleischextrakt-Albumosen.

Die Hydrolyse des Leims bezw. der Gelatine nach dem Esterverfahren wurde von E. Fischer, P. A. Levene und R. H. Anders[1]) durchgeführt. Das Ergebnis der Untersuchung der erwähnten Autoren ist in der nachstehenden Tabelle (in der dritten Spalte) wiedergegeben und um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, sind die bei der Hydrolyse der Albumosen erhaltenen Zahlen auf 100 Teile wasser- und aschenfreie Substanz umgerechnet worden.

Aminosäuren	Auf 100 Teile wasser- und aschefreier Albumosen des Fleischextraktes entfallen		Auf 100 Teile getrockneter Gelatine entfallen nach E. Fischer, P. A. Levene und R. H. Anders	Aminosäure der Albumosen / Aminosäuren der Gelatine
Glykokoll	9,70		16,5	0,6
Alanin	2,23		0,8	2,8
Aminovaleriansäure	0,65		—	—
Racemisches α-Prolin	0,56	1,80	5,2	0,35
Aktives α-Prolin	1,24			
Leucin	2,11		2,1	1,0
Isoleucin	0,22		—	—
Asparaginsäure	1,93		0,56	3,5
Glutaminsäure	1,86		0,88	2,1
Glutaminsäureanhydrid	1,08		—	—
Phenylalanin	0,51		0,4	1,3

Es ist selbstverständlich, daß bei diesem Vergleiche der beiderseitigen Ergebnisse die Zahlen nicht engherzig, sondern nur im allgemeinen zu deuten sind. Es ist vor allem darauf aufmerksam zu machen, daß die erwähnten Autoren mit einer weit größeren Menge Ausgangsmaterial, nämlich mit 1 kg Gelatine, entsprechend 850 g Trockensubstanz arbeiteten als dies bei meiner Hydrolyse der Albumosen der Fall war, wobei nur 248 g wasser- und aschenfreie Substanz zur Verfügung standen. Eine grössere Menge Ausgangsmaterial gibt nach dem Esterverfahren günstigere, d. h. der Wirklichkeit näher liegende Zahlen als eine kleinere. Denn einerseits ist im ersten Fall schon die Trennung der Ester durch Destillation wesentlich erleichtert, andererseits fällt es viel schwieriger, kleinere Mengen der einzelnen Aminosäuren in analysenreinem Zustande zu erhalten, sodaß man bei Anwendung von weniger Ausgangsmaterial mit unverhältnismäßig größeren Verlusten arbeitet. Es erscheinen somit die Zahlen der Albumosen gegenüber denen der Gelatine im allgemeinen niedriger gestellt. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß vergleichende Hydrolysen der verschiedenen Leimarten, welche aus dem Rinde stammen, bisher in der Literatur nicht vorliegen und daß sich auch hierin möglicherweise Unterschiede zeigen können. Ich muß mich somit darauf beschränken, vorderhand die von Fischer, Levene und Anders ermittelten Zahlen, welche die Hydrolyse der Gelatine betreffen, zum Vergleiche heranzuziehen.

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 1902, 35, 70.

Zur besseren Übersicht bei diesem Vergleiche über das Mehr und Weniger der einzelnen Aminosäuren findet sich in der vierten Spalte der Tabelle II der Quotient: $\frac{\text{Aminosäure der Gelatine}}{\text{Aminosäuren der Albumosen}}$ angeführt. Außer bei Leucin und Phenylalanin zeigt sich nirgends eine annähernde Übereinstimmung. Unzweideutig wurden aus den Albumosen mehr Alanin, Glutaminsäure, insbesondere aber mehr Asparaginsäure, dagegen weniger Glykokoll und α-Prolin erhalten als aus dem Leim. Zu bemerken ist weiter, daß die genannten Autoren im Leim die Aminovaleriansäure nicht sicher nachgewiesen, allerdings ihr Vorhandensein als wahrscheinlich hingestellt haben, während bei der Hydrolyse der Albumosen diese Aminosäure in einer beachtenswerten Menge gebildet wurde. Die in der Tabelle II angeführte Zahl von 0,65 % dürfte niedrig gestellt sein. Ich gedenke, gelegentlich die noch vorhandenen Reste der nicht reinen Präparate dem Racemisierungsprozeß zu unterwerfen, um auf diese Weise die Aminovaleriansäure aus dem Aminosäurengemenge mit besserem Erfolge zu isolieren. Das Isoleucin und Glutaminsäuranhydrid finden sich in der besagten Arbeit über die Hydrolyse des Leims nicht erwähnt.

Stellt man nun die Aminosäuren der Albumosen einerseits und die des Leims andererseits der prozentualen Menge nach zusammen, so ergeben sich folgende beiden Reihen:

Aminosäuren der Albumosen:	Aminosäuren des Leims:
Glykokoll	Glykokoll
Alanin	α-Prolin
Leucin	Leucin
Asparaginsäure	Glutaminsäure
Glutaminsäure	Alanin
α-Prolin	Asparaginsäure
Phenylalanin	Phenylalanin

Aber auch diese Zusammenstellung der Aminosäuren läßt die Annahme der Identität der Albumosen mit Leim bezw. Gelatosen nicht zu. Allerdings zeigt sich eine gewisse Übereinstimmung zwischen den beiden Substanzen insofern, als in den beiden Reihen das Glykokoll zu oberst, das Phenylalanin zu unterst zu stehen kommt. In beiden Fällen stellt das Glykokoll die hauptsächlichste Monaminosäure dar, wenn auch seine Menge bei den Albumosen nicht unbedeutend niedriger ist als beim Leim.

Sowohl beim Leim als auch bei den Albumosen ist die Summe der übrigen Monaminosäuren verhältnismäßig nicht groß. Betreffs der Ester selbst zeigt sich dagegen ein größerer Unterschied. Den vor der Destillation der Ester erhaltenen Glykokollester nicht einbegriffen, machte der übrige Teil der Ester, welcher nur kleinere Mengen Glykokollester enthielt, 27 % des trockenen Leims und 46 % der wasser- und aschenfreien Albumosen aus, wobei im letzteren Fall die erste Ester-Fraktion bis 43° nicht eingerechnet wurde.

Leim und auch andere Albuminoide, wie das Fibroin der Seide und das Elastin, geben bekanntlich bei der Hydrolyse eine auffällig große Menge Glykokoll. Andererseits hat aber Spiro[1]) die Bildung des Glykokolls als hydrolytisches Spaltungsprodukt an einigen Eiweißkörpern des Blutes sicher gestellt. Mit Hilfe der Estermethode von E. Fischer gelang es demselben und seinen Schülern, das Glykokoll qualitativ

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 1899, 28, 174.

in einer Reihe von Eiweißkörpern und zwar sowohl tierischen als auch pflanzlichen Ursprungs zu bestimmen. Die prozentuale Menge des Glykokolls aus den eigentlichen Eiweißkörpern blieb aber stets hinter derjenigen, wie sie aus Leim, Fibroin oder Elastin erhalten wurde, zurück. Wenn auch die Ausbeute an Glykokoll aus den Albumosen des Fleischextraktes nicht die hohe Zahl, wie dies beim Leim der Fall ist, erreicht hat, so ist sie immerhin noch als eine beträchtliche zu bezeichnen.

Daß im Fleischextrakt etwa unveränderter Leim in größerer Menge enthalten wäre, ist nicht anzunehmen. Leim wird ebenso wie die Albumosen durch Zink- oder Ammoniumsulfat gefällt. Wollte man die Albumosen des Fleichextraktes als Leim ansehen, dann müßte der Fleischextrakt 10—13% Leim enthalten. Aber selbst wenn das durch die Hydrolyse der Albumosen erhaltene Glykokoll unter Zugrundelegung der Zahl 16,5, das ist die prozentuale Menge Glykokoll, welche E. Fischer und seine Mitarbeiter aus Leim erhielten, auf Leim umgerechnet wird, würde der Leimgehalt des Fleischextraktes nahezu 8% betragen. Aber auch dieser Prozentsatz Leim ist im Fleischextrakt ausgeschlossen, denn unter diesen Umständen müßten die nicht allzuviel verdünnten wässerigen Lösungen des Fleischextraktes ein deutliches Gelatinierungsvermögen zeigen, was aber in Wirklichkeit nicht zutrifft. Ebenso wäre die Annahme, daß die Salze des Fleischextraktes hindernd auf die Gelatinierung wirken, nicht gerechtfertigt. Denn mit Fleischextrakt versetzte Leimlösungen erstarren nach dem Abkühlen zu einer Gallerte. Schon mit Rücksicht auf die Fabrikationsweise sind im Fleischextrakte größere Mengen Leim nicht zu erwarten. Dagegen wäre es erklärlich, wenn bei der Bereitung des Fleischextraktes kleinere Mengen Leim aus dem Bindegewebe zur Lösung gelangen. Es ist aber bezeichnend, daß bisher Leim im Fleischextrakt in einwandfreier Weise nicht nachgewiesen worden ist und daß auch der aussalzbare Teil des Fleischextraktes, welcher den Leim enthalten müßte, wie weiter unten dargelegt wird, kein Gelatinierungsvermögen zeigt.

Da die hydrolysierten Albumosen dennoch einen höheren Prozentsatz Glykokoll lieferten, es aber nicht gelingt, aus dem Fleischextrakt gelatinierenden Leim zu gewinnen, ist das Vorhandensein von verändertem Leim oder von Gelatosen in Erwägung zu ziehen und die Bildung der letzteren aufzuklären. Das Eindampfen der Fleischauszüge, welches im übrigen nach Bremer[1]) hauptsächlich im Vakuum stattfindet, kann an und für sich das Gelatinierungsvermögen größerer Mengen Leim zumindest nicht völlig aufheben. Die Fleischauszüge haben aber bekanntlich eine deutliche saure Reaktion, und es wäre nicht ausgeschlossen, daß die Menge der Säure des Fleischextraktes genügt, um die Gelatinierung des in ihm vorhandenen Leims beim Eindampfen der Fleischauszüge bis zum fertigen Extrakt aufzuheben oder ihn in Gelatosen umzuwandeln. Ich habe in dieser Richtung Versuche unternommen, welche in zwei Reihen geteilt sind.

Erste Versuchsreihe.

12,5 g Fleischextrakt, in ungefähr 150 ccm Wasser gelöst, wurden mit 12,5 g einer 5%-igen Gelatinelösung, also mit 5% Gelatine versetzt. Die Gelatine enthielt 14,62% Wasser und 2,74% Asche, so daß die Menge der zugesetzten Gelatine, als wasser- und aschenfreie Substanz berechnet, nicht unwesentlich geringer ist. Die leimhaltige Extraktlösung dampfte ich in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis

[1]) Chem.-Ztg. 1900, 24, 838.

auf 54 g ein. Am nächsten Tage war die Flüssigkeit in eine Gallerte umgewandelt, welche 1,15 % zugesetzte Gelatine enthielt.

Die gallertige Masse wurde in einem Liter Wasser gelöst und die Flüssigkeit wiederum bis auf 54 g und zwar auf dem Drahtnetze eingeengt. Nach 24-stündigem ruhigem Stehen hatte die Lösung eine dickliche, leimige und fadenziehende Beschaffenheit. Eine eigentliche Gallertbildung war nicht zu beobachten, dagegen trat sie ein, nachdem die dickliche Flüssigkeit bis auf 30 g auf dem Wasserbade weiter eingedampft wurde.

Die Masse enthielt sonach 2,1 % ursprüngliche oder 1,7 % wasser- und aschenfreie zugesetzte Gelatine.

Um auf dieselbe Menge Gelatine (0,625 g) mehr Extraktsäure einwirken zu lassen, verwendete ich 20 g Fleischextrakt und dampfte die 1 l betragende wässerige Lösung auf dem Wasserbade auf 50 g, am nächsten Tage auf 40 g und am dritten Tage auf 30 g ein. Es konnte aber nur noch eine sehr schwache Gelatinierung festgestellt werden.

Um die Wirkung des bloßen Eindampfes auf die Gelatinierbarkeit der Leimlösung ohne Extraktzusatz zu beobachten, verdünnte ich je 12,5 g der 5 %-igen Gelatinelösung auf je 1 l und dampfte die eine Probe auf dem Wasserbade, die andere auf dem Drahtnetze bis auf 50 g ein. Zum Vergleiche diente eine Verdünnung von 12,5 g derselben Gelatinelösung, mit Wasser auf 50 g ergänzt. Die Gelatinierbarkeit der beiden eingedampften Leimlösungen war entschieden vermindert.

Diese Versuche zeigen, daß das Vermögen des Leims, zu gelatinieren, schon durch das bloße Eindampfen der verdünnten Leimlösungen abnimmt und daß die Abnahme der Gallertbildung bei Anwesenheit von Extraktsäure stärker ist.

Nehmen wir an, daß der Fleischextrakt 5 % Leim enthielt, so stehen 5 g Leim gegenüber der Säuremenge von 100 g Extrakt, während in den vorstehenden Versuchen es sich um die Säuremenge von 12,5 g bezw. 20 g Fleischextrakt handelte. Die saure Reaktion des Fleischextraktes ist wohl in erster Linie der Milchsäure zuzuschreiben. Es ist aber zu berücksichtigen, daß auch die Albumosen des Fleischextraktes einen ausgesprochenen sauren Charakter haben. Ich habe außerdem aus dem Fleischextrakte auch noch andere Extraktivstoffe, auf welche ich in einer späteren Abhandlung zu sprechen kommen werde, gewonnen, welche gleichfalls saure Reaktion zeigen. Andererseits enthält Fleischextrakt Körper von basischen Eigenschaften. Es geht somit nicht an, die Säure des Fleischextraktes lediglich als Milchsäure[1]) zu betrachten.

Dennoch wollte ich mich überzeugen, in welcher Weise die Milchsäure auf die Gelatine einwirkt, wozu ich die folgenden Versuche ausgeführt habe.

Zweite Versuchsreihe.

2,5 ccm einer 10 %-igen Fleischextraktlösung wurden mit $^1/_4$ N.-Lauge bis zur amphoteren Reaktion neutralisiert. Die Reaktion war auf Lackmus sauer, auf Azolithminpapier alkalisch. Der Laugenverbrauch betrug 2,7 ccm entsprechend 2,43 g Milchsäure in 100 g Fleischextrakt. Um aber die saure Reaktion auf Lackmus aufzuheben, waren im ganzen 3,6 ccm $^1/_4$ N-Lauge nötig. Jedenfalls ist die Bestimmung des Säuregehaltes im Fleischextrakt durch die einfache Titration nicht genau.

[1]) Zur Ermittelung des Milchsäuregehaltes in Extrakten habe ich Versuche unternommen, die aber noch nicht abgeschlossen sind.

Es wurden nun 100 g einer 5%-igen Gelatinelösung mit 3,1 g Milchsäure in verdünnter Lösung, deren Säuregehalt vorher durch Titration ermittelt wurde, versetzt. Das Ganze brachte ich mit Wasser bis auf 1 l und dampfte die Flüssigkeit auf dem Drahtnetze auf 100 g ein. Die Gelatinierung aber kehrte selbst nach zweitägigem ruhigem Stehen nicht mehr zurück. Auch nach Neutralisation der Säure mit Alkali stellte sich die Gallertbildung nicht ein. Bis auf 50 g eingedampft, war die neutralisierte Lösung zwar dickflüssig, aber sie gelatinierte nicht.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschiede, daß das Eindampfen auf dem Wasserbade erfolgte. Aber auch unter dieser Bedingung verlor die zuerst bis auf 100 g, dann auf 50 g eingeengte Leimlösung ihr Gelatinierungsvermögen. Schließlich wurde die milchsaure Flüssigkeit auf dem Wasserbade vollends eingedampft und der Rückstand in 20—30 ccm Wasser aufgenommen. Die Biuretreaktion der Leimlösung blieb vor und nach der Behandlung mit Milchsäure unverändert und war blauviolett.

Einen anderen Teil derselben mit Milchsäure eingedampften Leimlösung vermischte ich im Überschuß mit ammoniakalischem Alkohol (20 ccm konz. Ammoniak und 80 ccm Alkohol). Nach 24-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Masse abfiltriert und die letztere in Wasser gelöst. Die Lösung sowie auch das Filtrat dampfte ich behufs Verjagung des Ammoniaks auf dem Wasserbade ein und nahm die Abdampfrückstände wieder mit Wasser auf. Die Biuretreaktion der beiden Lösungen war die gleiche und im Vergleich zu der ursprünglichen Leimlösung nicht merklich verändert. Mit Schwefelsäure angesäuert und mit gesättigter Zink- oder Ammoniumsulfatlösung versetzt, fiel aus den beiden Lösungen die gelöste Substanz in dichten Flocken aus.

Diese Versuche zeigen, daß die Milchsäure zwar das Gelatinierungsvermögen der Leimlösung aufheben kann, daß aber eine mit Milchsäure unter extremen Bedingungen, wie diese bei der Herstellung des Fleischextraktes gewiß nicht stattfinden, behandelte Leimlösung ihre ursprüngliche Biuretreaktion nicht oder höchstens unwesentlich ändert. Ebenso zeigten die beiden mit Hilfe von ammoniakalischem Alkohol getrennten Teile der mit Milchsäure eingedampften Leimlösung keine voneinander oder vom Leim merklich verschiedene Biuretreaktion. Dieser Versuch ist insofern von Belang, als unter den Albumosen des Fleischextraktes, wie wir weiter unter sehen werden, Eiweißkörper enthalten sind, die eine andere Biuretreaktion geben und die somit nicht von dem durch die Wirkung der Milchsäure veränderten Leim stammen.

Andererseits ist mit der vorstehenden Untersuchung dargetan, daß die Wirkung der im Fleischauszuge enthaltenen Milchsäure auf den Leim beim Eindampfen nicht bis zur Verminderung der Fällbarkeit des veränderten Leims mit Zink- oder Ammoniumsulfat gehen kann und daß füglich dieser in dem aussalzbaren Teile des Fleischextraktes zu suchen ist.

Ob die Milchsäure den Leim in Acidglutin oder Gelatosen übergeführt hatte, habe ich nicht näher untersucht. Zu bemerken ist noch, daß der mit Milchsäure behandelte Leim sich weder vor noch nach der Neutralisation der Lösung mit Formaldehyd nach Beckmann[1]) abscheiden läßt.

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1894, 1, 423.

Fraktionierung der Albumosen des Fleischextraktes.

Gelegentlich der Gewinnung der Albumosen aus dem Fleischextrakt zum Zwecke der Hydrolyse gewann ich die Überzeugung, daß dieser Teil des Fleischextraktes aus einem Gemisch verschiedener Eiweißkörper bestehen müsse. Das Ergebnis der Hydrolyse des aussalzbaren Teiles führte zu keinem positiven Beweise, daß es sich hier lediglich um Leim oder Gelatosen handelte. Hätten die Albumosen nicht eine beträchtliche Menge Glykokoll geliefert, dann wäre die Leimfrage betreffs des Fleischextraktes mit einem Schlage abgetan. Unter den obwaltenden Umständen erscheint es angezeigt, die Albumosen in weitere Gruppen zu zerteilen und zu untersuchen, ob mit Rücksicht auf den höheren Glykokollgehalt sich auf einem anderen Wege Leimsubstanzen unter ihnen nachweisen lassen und ob die Annahme größerer Mengen derselben berechtigt erscheint.

Zu diesem Zwecke salzte ich die Albumosen aus einen mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung von 100 g Extrakt in 1 l Wasser mit Ammoniumsulfat aus. Das Ammoniumsulfat verwendete ich anstatt des Zinksulfats, weil es leichter ist, die Albumosen von dem noch anhängenden Salze zu trennen als dies bei Anwendung von Zinksulfat der Fall ist. Damit die Eigenschaften der Albumosen möglichst gut erhalten bleiben, erschien es zweckmäßig, zu ihrer Gewinnung möglichst wenig Operationen anzuwenden und vor allem angreifende Reagentien zu vermeiden.

Die ausgeschiedenen Albumosen wurden durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, in lauwarmem Wasser aufgeschwemmt und nach dem Abkühlen mit frischem Ammoniumsulfat wiederum ausgesalzen.

Die auf einem Filter gesammelten und mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung gewaschenen Albumosen schwemmte ich in kaltem Wasser auf. Die trübe Flüssigkeit betrug im ganzen 200 ccm. Beim Neutralisieren einer Probe mit Ammoniak oder mit Alkali lösten sich die Partikelchen auf. Eine Gelatinierung war selbst nach dem Eindampfen der neutralisierten Lösung auf ein kleineres Volumen nicht zu erzielen. Die Albumosenlösung war in konzentriertem Zustand allerdings dicklich, gelatinierte aber nicht. Es konnte somit in der 200 ccm betragenden Flüssigkeit nicht einmal 1% unveränderter Leim enthalten gewesen sein, da ja schon eine noch weniger als 1%ige Leimlösung gelatiniert. Da sich aber in der Flüssigkeit auch noch Ammoniumsulfat in Lösung befand, überzeugte ich mich in einer Reihe von Versuchen, daß das Ammoniumsulfat die Gelatinierung des Leims nicht verhindert. Wenn man nämlich in gelatinierenden Leimlösungen Ammoniumsulfat löst, so stellt sich nach dem Auskühlen der Lösung die Gallertbildung wieder ein. Natürlich darf der Ammoniumsulfatzusatz nicht so groß sein, daß bereits eine Aussalzung des Leims eintritt, wozu aber bei einer 5%-igen Leimlösung mehr als 10% Ammoniumsulfat erforderlich sind.

Die Hauptmenge der albumosenhaltigen trüben Flüssigkeit verdünnte ich bis auf etwa 700 ccm, setzte Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu, wobei sich die umherschwimmenden Partikelchen leicht lösten und erwärmte das ganze auf 50 bis 55°. Es schied sich etwas Fett ab, welches sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte und mit Hilfe eines vorher naß gemachten Filters von der nur schwach ammoniakalischen wässerigen Lösung leicht getrennt werden konnte. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zu der auf 55° erwärmten Flüssigkeit entstand ein dichter flockiger Niederschlag (A), der am nächsten Tage abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen wurde, bis im Filtrate keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war (Filtrat B).

Der Niederschlag war in heißem Wasser unlöslich, dagegen löste er sich in verdünnter Lauge oder verdünntem Ammoniak leicht auf, gab eine violette Biuretreaktion, nicht aber eine deutliche Millon'sche Reaktion. Die Xanthoproteinreaktion fiel positiv aus. Den Niederschlag schwemmte ich in ungefähr 200 ccm Wasser auf und brachte ihn durch Zusatz von etwas Ammoniak wieder in Lösung. Eine Probe von dieser, mit Essigsäure angesäuert, wurde nur trüb. Dagegen entstand auf nachherigen Zusatz von Ferrocyankalium ein starker Niederschlag.

Die schwach ammoniakalische Lösung erwärmte ich auf 55° und säuerte sie mit Schwefelsäure an. Diesmal fiel aber die gelöste Substanz viel schwieriger aus als bei der ersten Fällung. Es hat offenbar der Salzgehalt der ersten Lösung die Fällbarkeit der Substanz mit Säure begünstigt. Bei der zweiten Fällung war auch eine stärkere Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure nötig, um einen Niederschlag zu erzeugen. Er ließ sich selbst nach 48-stündigem Stehen schwer abfiltrieren und die ablaufende Flüssigkeit erschien trübe. Die Fällung war nicht vollständig, denn beim Eindampfen des sauren Filtrates schied sich noch ein Teil der Substanz aus. Der fragliche Körper hatte ausgesprochen sauren Charakter. Auffällig war es, daß die Substanz zwar eine sehr deutliche violette Biuretreaktion, aber keine Millon'sche Reaktion gab. Wurde eine Probe von der Substanz mit Soda gemischt und eingeäschert, so konnte in der Asche deutlich Phosphorsäure nachgewiesen werden. Die Prüfung auf abspaltbaren Schwefel fiel nicht ausgesprochen positiv aus.

Im allgemeinen zeigte die fragliche Substanz das Verhalten eines Nukleinkörpers. Zum Nachweise von Xanthinkörpern erhitzte ich den Rest der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler, wobei sie sich erst nach halbstündigem Kochen löste, doch wurde die Kochdauer auf zwei Stunden ausgedehnt. In der gekochten Flüssigkeit erzeugte ammoniakalische Silberlösung keinen Niederschlag. Ich möchte es dennoch nicht als bewiesen erachten, daß der Nukleinkörper keine Xanthinkörper enthielt, weil es sich um eine nicht durch Gewicht festgestellte Menge Substanz handelt. Es ist notwendig, in einem derartigen Fall mit gewogenen Mengen zu arbeiten, denn es könnte sein, daß bei Anwendung einer nicht entsprechenden Menge Substanz die Xanthinkörper sich dem Nachweise entziehen. Andererseits kann auch der Gehalt der echten Nukleinkörper an Xanthinstoffen verschieden groß und selbst nur klein sein.

Das mit Ammoniak neutralisierte Filtrat B wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft, und da noch reichlich Ammoniumsulfat vorhanden war, schieden sich die Albumosen als ein leimartiges gelatinöses Gerinnsel wieder ab. Das ganze brachte ich durch Zusatz von warmem Wasser auf etwa 100 bis 120 ccm, worauf die Albumosen nebst dem auskrystallisierten Ammoniumsulfat wieder in Lösung gingen. Eine Gallertbildung trat in dieser Flüssigkeit auch beim Stehenlassen bis zum nächsten Tage nicht ein. Behufs Abscheidung der Hauptmasse des Ammoniumsulfats vermischte ich die Albumosenlösung mit 30 ccm konzentriertem Ammoniak und 300 ccm Alkohol.

Der entstandene, am nächsten Tage abfiltrierte Niederschlag (Fraktion I) bestand vorwiegend aus Ammoniumsulfat, so daß beim Eindampfen der wässerigen Lösung der ursprünglich durch den Alkohol mitausgeschiedene Teil der Albumosen mit zunehmender Konzentration in Form eines Gerinnsels ausgesalzen wurde. Diese Substanz, deren Menge unbedeutend war, gab eine blauviolette Biuretreaktion und wurde aus mit Essigsäure angesäuerter Lösung mit Ferrocyankalium nicht gefällt. Die Millon'sche Reaktion fiel positiv aus, war aber nicht intensiv, jedoch stärker als

dies bei käuflicher Gelatine der Fall ist, welche mit Millon's Reagens eine schwache Rosafärbung gibt. Die Xanthoproteinreaktion war deutlich. Auf Lackmus reagierte die Substanz ausgesprochen sauer. Quecksilberchlorid erzeugte nur eine sehr schwache Trübung.

Das Filtrat von der Fraktion I wurde weiter mit 20 ccm konzentriertem Ammoniak und 200 ccm Alkohol vermischt, die entstandene Ausscheidung nach 24 Stunden abfiltriert (Fraktion II), in Wasser gelöst und die Lösung zur Vertreibung des Ammoniaks auf dem Wasserbade eingeengt, wobei die alkalische Reaktion in eine saure überging. Essigsäure und Ferrocyankalium und ebenso Kupfersulfat erzeugten nur sehr geringe Niederschläge. Mit Quecksilberchlorid wurde die Lösung nur schwach trübe. Die Millon'sche Reaktion war stärker als bei der Fraktion I. Bromwasser bewirkte nur eine geringe Fällung. Wurden aber zu der mit Bromwasser versetzten Probe zwei Tropfen Natronlauge, hierauf überschüssiges Bromwasser und schließlich Essigsäure hinzugefügt, so entstand ein beträchtlicher Niederschlag.

Die Biuretreaktion war verschieden. Der sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung zuerst ausscheidende Teil der Substanz gab eine blauviolette, dagegen der noch in Lösung befindliche, also leichter lösliche Anteil eine rotviolette Biuretfärbung. Schon mit Rücksicht auf die vom Leim abweichende Biuretreaktion des leichter löslichen Teiles dieser Fraktion ist anzunehmen, daß dieselbe nicht ganz aus etwa durch Milchsäure verändertem Leim bestehen konnte, da ja dieser, wie in der „zweiten Versuchsreihe“ gezeigt wurde, nach der Behandlung mit Milchsäure seine blauviolette Reaktion bewahrt. Jedenfalls besaß die Fraktion II keine einheitliche Zusammensetzung.

Das Filtrat von der Fraktion II wurde im Vakuum bis zur Trockne verdampft, der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit ungefähr der vierfachen Menge Alkohol ohne Ammoniakzusatz versetzt. Über Nacht schied sich eine zähe, deutlich sauer reagierende Masse (Fraktion III) aus, in deren wässseriger, durch Eindampfen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreiten Lösung Essigsäure mit Ferrocyankalium, ferner Bromwasser, Quecksilberchlorid und auch Kupfersulfat beträchtliche Niederschläge hervorbrachten. Die Millon'sche Reaktion war blutrot, die Biuretfärbung rotviolett, die Xanthoproteinreaktion weit intensiver als bei den Fraktionen I und II. Mit einem Überschuß eines Gemisches von 10 Teilen konzentriertem Ammoniak und 90 Teilen Alkohol vermengt, entstand nur eine Trübung. Wurde dagegen eine sehr konzentrierte Lösung dieser Fraktion mit demselben ammoniakalischen Alkohol geschüttelt, dann bildete sich ein krystallinischer Niederschlag, der aber, wie die nähere Untersuchung ergab, hauptsächlich aus Ammoniumsulfat bestand und verhältnismäßig nur wenig organische Substanz enthielt.

Das eingedampfte Filtrat von der Fraktion III bildete die Fraktion IV. Ihre wässerige Lösung reagierte deutlich sauer, gab eine rotviolette Biuretfärbung, eine dunkelblutrote Millon'sche und eine intensivere Xanthoproteinreaktion. Kupfersulfat erzeugte einen Niederschlag, dagegen Essigsäure mit Ferrocyankalium nur eine Trübung. Zum Unterschiede von den übrigen Fraktionen entstand beim Kochen einer Probe von dieser Fraktion mit Natronlauge und einem Tropfen Bleiessig ein deutlicher dunkelgefärbter Niederschlag. Somit enthielt die Fraktion IV auch noch abspaltbaren Schwefel. Bromwasser und Quecksilberchlorid erzeugten starke Niederschläge.

Die Übersicht über die Ergebnisse der Untersuchung des mit Ammoniumsulfat aussalzbaren Anteils ergibt, daß sich vor allem in demselben ein nukleinartiger Körper befand, dessen nähere Klassifizierung allerdings noch durch eine eingehendere Untersuchung festzustellen ist.

Die vier Fraktionen von dem übrigen Teile des Ammoniumsulfatniederschlages waren in ihrem Verhalten gegen Reagentien verschieden. Gelatinierender Leim war nicht nachzuweisen. Was die Biuretreaktion betrifft, so entsprach die erste und nur zum Teil die zweite Fraktion dem Leim oder durch Milchsäure verändertem Leim, was aber keineswegs als ein sicherer Beweis dafür gelten kann, daß es sich hier tatsächlich um diese Stoffe handelt, da ja auch andere Eiweißkörper eine derartige Biuretreaktion geben können. Die dritte und vierte Fraktion, welche beide den überwiegenden Teil der Albumosen ausmachten, gaben eine andere Biuretreaktion und zeigten überdies Eigenschaften, welche weder dem Leim noch seinen Abkömmlingen eigen sind.

Wenn ursprünglich in dem Fleischauszuge Leim vorhanden gewesen ist, er aber während des Eindampfens durch die Wirkung der vorhandenen Säure sein Gelatinierungsvermögen verloren hat und in Acidglutin oder Gelatosen übergeführt worden ist, dann müssen diese Umwandlungsprodukte, wie die „zweite Versuchsreihe" beweist, auch noch die blauviolette Biuretreaktion behalten haben. Außerdem werden dieselben durch ammoniakalischen Alkohol, mit welchem auch die Albumosen behandelt wurden, zum größeren Teil gefällt.

Es sind somit die Gelatosen oder das Acidglutin hauptsächlich in den Fraktionen I und II zu suchen.

Das Gesamtbild über die Beschaffenheit des aussalzbaren Anteiles des Fleischextraktes entspricht einem Gemenge verschiedener Gruppen von Eiweißkörpern. Es erscheint daher leicht erklärlich, daß auch das Ergebnis der Hydrolyse dieses Fleischextraktteiles mit der Zusammensetzung des Leimes nicht in vollem Einklang steht. Es wäre somit auch die Ansicht, daß auf Grund der reichlichen Bildung von Glykokoll die Albumosen des Fleischextraktes als Leim oder Gelatine anzusehen sind, noch keineswegs entsprechend begründet. Abgesehen von dem Hinweis auf den Glykokollgehalt der eigentlichen Eiweißkörper hat im übrigen Pik[1]) eine Heteroalbumose dargestellt, welche nicht vom Leim stammte und dennoch reichlich Glykokoll lieferte, dagegen die Tyrosingruppe zum kleinsten Teil enthielt. Es würde auch wunderlich erscheinen, daß bei einem derart verwickelt zusammengesetzten Organauszug, wie ihn der Fleischextrakt darstellt, der mit Zink- oder Ammoniumsulfat aussalzbare Anteil nur oder fast ausschließlich aus Leim oder Gelatine bestände. Die überwiegende Menge dieses Anteils hat im allgemeinen den Charakter der Albumosen. Unter ihnen finden sich Substanzen, welche hinsichtlich der Biuretreaktion und ihres Verhaltens gegen Ferrocyankalium mit Acidglutin oder Gelatosen in Übereinstimmung stehen. Wenn auch die Millon'sche Reaktion derselben Substanzen deutlicher ausfiel als dies bei der käuflichen Gelatine zutrifft, so konnte sie keineswegs als intensiv angesehen werden. Quecksilberchlorid erzeugte in den Lösungen nur eine schwache Trübung. Also auch hier findet sich eine Annäherung an die Leimgruppe. Zur einwandfreien Feststellung ihrer Identität sind indes eingehendere Untersuchungen erforderlich.

Der größere Teil der Albumosen gehört einer anderen Gruppe von Eiweißkörpern als der Leimgruppe an.

Es soll nun versucht werden, die Albumosen aus dem Fleischextrakte in größerer Menge zu gewinnen, sie in die einzelnen Gruppen zu zerlegen und die letzteren noch näher zu charakterisieren. Dabei wird das Ergebnis der Hydrolyse der gesamten Albumosen seinen Wert keineswegs verlieren, indem es eine allgemeine orientierende Übersicht über die Monoaminosäuren darbietet und durch die Hydrolyse der einzelnen

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 1899, 28, 219.

Albumosenfraktionen kann festgestellt werden, welcher Fraktion die Hauptmasse des erhaltenen Glykokolls oder auch die einer anderen Aminosäure zukommt. Außerdem beabsichtige ich die Untersuchung auf die Bestimmung des Tyrosins und der Hexonbasen auszudehnen.

Der nichtaussalzbare Teil des Fleischextraktes.

In dieser Zeitschrift[1]) habe ich das Ergebnis der Hydrolyse des Fleischextraktes als solchen mitgeteilt und hierbei die mißlichen Umstände, mit welchen die Gewinnung der Aminosäuren verbunden war, erwähnt. Der Fleischextrakt enthält nämlich neben den stickstoffhaltigen Körpern eine nicht zu übersehende Menge stickstofffreier Stoffe, welche der Gewinnung der Aminosäureneſter bezw. der Aminosäuren gewiß nicht förderlich sind. Wie dem auch sei, es enthielten alle Fraktionen der rohen Aminosäuren beträchtliche Mengen sirupartiger, schmieriger und zäher Substanzen beigemengt, welche die Untersuchung erschwerten. Doch muß ich bemerken, daß, soweit ich diese Substanzen aufbewahrt habe, sich inzwischen aus mehreren derselben krystallinische Körper ausgeschieden haben. Es war ferner auffällig, daß Prolin und Phenylalanin nicht nachgewiesen wurden, obschon ihre Bildung aus dem Fleischextrakt durch die Hydrolyse der aus demselben stammenden Albumosen klargelegt erscheint. Das Glykokoll erhielt ich aus den Albumosen in großer, dagegen aus dem Fleischextrakt selbst nur in verhältnismäßig kleiner Menge. Ursprünglich war beabsichtigt, nach Abzug der Aminosäuren der Albumosen von den Aminosäuren des gesamten Fleischextraktes die auf den übrigen Teil des letzteren entfallenden Aminosäuren zu berechnen und zu entscheiden, welche und wieviel von den einzelnen Aminosäuren diesem Anteile des Fleischextraktes zukommen. Unter den vorstehend angeführten Umständen läßt sich jedoch ein Vergleich zwischen den beiden Ergebnissen der Hydrolyse nur zum Teil durchführen und es kommen nur diejenigen Aminosäuren in Betracht, welche aus dem Fleischextrakte in größerer Menge gewonnen wurden als aus den Albumosen. Hierher gehört vor allem die **Glutaminsäure**, welche beim Fleischextrakte 18 g betrug, während sie bei den derselben Menge Fleischextrakt (rund 1800 g der gleichen Sendung) entnommenen Albumosen nur 4,6 g betrug, und wenn das Glutaminsäureanhydrid auf Glutaminsäure umgerechnet wird, ergeben sich im ganzen 7,6 g Glutaminsäure. Zu erwähnen ist, daß der aus der Fraktion VI des Fleischextraktes, welche die Glutaminsäure in großer Menge enthielt, extrahierte Sirup nach dem Kochen mit Barytwasser noch eine beachtenswerte Menge Glutaminsäure gab, welche in den Sirup als Anhydrid oder, was viel wahrscheinlicher ist, in irgend einer anderen Form enthalten sein mochte. Bei den Albumosen wurde das Glutaminsäureanhydrid aus einem ganz ähnlichen Sirup der Fraktion V und noch mehr aus der Fraktion VI gewonnen. Unter diesen Umständen erscheint es gestattet, das Glutaminsäureanhydrid der Albumosen auf Glutaminsäure umzurechnen. Immerhin bleibt diese Summe weit hinter der aus dem Fleischextrakte erhaltenen Menge Glutaminsäure zurück.

Demnach kommt dem von Albumosen befreiten Teile des Fleischextraktes die überwiegende Menge der Glutaminsäure zu. In Wirklichkeit muß aber dieselbe noch viel größer sein, da die Gewinnung der Glutaminsäure nach der Estermethode mit erheblichen Verlusten verbunden ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in dem beträchtlichen Destillationsrückstande der Aminosäureneſter aus dem Fleischextrakte, welcher

---

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 705.

gegen 60 g betrug, während der gleiche Destillationsrückstand bei den Albumosen nur 9 g wog, noch ein bedeutenderer Teil der Glutaminsäure in irgend einer Form enthalten ist. Bisher habe ich diesen Teil der rohen Ester nicht näher untersucht, doch gedenke ich dies gelegentlich zu tun.

Der Fleischextrakt lieferte aber auch mehr Alanin und Leucin als die Albumosen und zwar ungefähr je 7 g, gegenüber 5,5 g Alanin und 5,2 g Leucin aus den Albumosen, wobei hervorzuheben ist, daß die Veresterung des Fleischextraktes sowie die Trennung der einzelnen Aminosäuren unter viel ungünstigeren Verhältnissen stattfand und mit größeren Verlusten verbunden war als dies bei den Albumosen zutraf und somit die wirklich gebildete Menge Alanin und Leucin bei weitem größer sein muß.

Es handelt sich nun darum, zu entscheiden, ob das Mehr an Glutaminsäure, Alanin und Leucin von anderen Bestandteilen des Fleischextraktes abstammt oder ob diese Aminosäuren gar in freiem Zustande im Fleischextrakte bestehen.

Was die erste Frage betrifft, so will ich folgende Erläuterungen und Untersuchungen, welche wenigstens zum erheblichen Teil für die Bejahung dieser Frage sprechen, anführen:

Bei der Verarbeitung des Fleischextraktes auf Albumosen ergaben sich aus 1823 g Extrakt 257 g Albumosen oder 14 % des Extraktes. Diese hohe Zahl fiel mir gegenüber dem einer früheren Analyse[1]) von Liebig's Fleischextrakt auf, bei der nur 10,2 % Albumosen ermittelt wurden. Die Albumosen betrugen somit, aus dem Stickstoffgehalt berechnet, 23,14 % der organischen Substanz und selbst nach Abrechnung des bei der Destillation mit Magnesiumoxyd erhaltenen Ammoniakstickstoffs ergeben sich noch immerhin 22,24 % gegenüber 16,9 % Albumosen der organischen Substanz nach der früheren Analyse. Da ich aber bei dieser eine wässerige Lösung von 20 g Extrakt auf 500 ccm verwendete, während das Aussalzen der Albumosen zum Zwecke der Hydrolyse aus einer Lösung von 1 Teil Extrakt auf 10 Teile Wasser stattgefunden hat, war somit die Konzentration der Extraktlösung in diesem Fall mehr als doppelt so groß. Es war daher nicht ausgeschlossen, daß dieser Umstand zu der höheren Ausbeute an Albumosen geführt hat. Um der Sache näher auf den Grund zu gehen, bestimmte ich in dem Extrakt, welcher zur Gewinnung der Albumosen gedient hat, vor allem den Asche-, Wasser- und Stickstoffgehalt. In der nachstehenden Übersicht über die ermittelten Zahlen ist dieser Extrakt mit II, der früher analysierte Extrakt[1]) mit I bezeichnet.

Bestandteil	Probe I	Probe II
Wasser	17,44 %	20,20 %
Asche	22,19 „	19,12 „
Gesamt-Stickstoff	9,27 „	9,67 „
Organische Substanz	60,37 „	60,68 „

Der Gesamtstickstoff auf 100 Teile organische Substanz beträgt demnach 15,36 % und 15,93 %.

Andererseits wurden die Albumosen nach der Zinksulfatmethode bestimmt und zwar in 50 ccm einer 5 %-igen und in 25 ccm einer 10 %-igen Extraktlösung. Das Waschen des Niederschlages mit gesättigter Zinksulfatlösung fand solange statt, bis

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 193.

kein Chlor mehr im Filtrate nachzuweisen war. Das Ergebnis der Doppelbestimmungen in jeder Lösung ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

Art der Fällung		Nach Kjeldahl ccm ½ N.-Schwefelsäure	Auf 100 Teile Extrakt entfallen im Mittel		
			Stickstoff	Stickstoff-Substanz	Summe der Stickstoff-Substanz
50 ccm 5 %-ige Extraktlösung, entsprechend 2,5 g Extrakt	Zinksulfat-Niederschlag	7,7 7,8	2,17	13,56	17,94
	Gerbsäure-Niederschlag im Filtrat	2,6 2,4	0,70	4,38	
25 ccm 10 %-ige Extraktlösung, entsprechend 2,5 g Extrakt	Zinksulfat-Niederschlag	8,2 8,3	2,31	14,44	18,25
	Gerbsäure-Niederschlag im Filtrat	2,2 2,15	0,61	3,81	
25 ccm 10 %-ige Extraktlösung, entsprechend 2,5 g Extrakt	Gerbsäure-Niederschlag aus schwefelsauerer Lösung	10,0 9,95	2,79	17,46	17,46

Es hat sich tatsächlich gezeigt, daß aus der 10 %-igen Extraktlösung mehr Albumosen abgeschieden wurden als aus der 5 %-igen. Der Unterschied beträgt auf Stickstoffsubstanz berechnet 0,88 %. Immerhin ist die niedrigere Zahl, nämlich 13,56 %, wesentlich höher als die in der erwähnten früheren Fleischextraktprobe d. h. 10,2 %. Der Umstand, daß damals eine noch verdünntere nämlich 4 %-ige Fleischextraktlösung verwendet wurde, dürfte im Ergebnisse gegenüber einer 5 %-igen Lösung keinen Ausschlag von Belang geben. Die spätere Fleischextraktprobe hat somit entschieden mehr Albumosen enthalten als die frühere. Dieser Versuch lehrt ferner, daß es nicht gleichgültig ist, welche Konzentration der Extraktlösung zur Bestimmung des aussalzbaren Anteiles benutzt wird. Es erscheint daher zweckmäßig, bei derartigen Bestimmungen stets die Konzentration der Extraktlösung anzugeben. A. Bömer[1]), der zuerst das Zinksulfat zur Bestimmung der Albumosen angewendet und hiermit einen wesentlichen Vorteil gegenüber der Aussalzmethode mit Ammoniumsulfat geschaffen hat, gebrauchte zu analytischen Zwecken 1—2 g Substanz in 50 ccm Wasser, also eine 2—4 %-ige Lösung. Es ist selbstverständlich, daß bei höherer Konzentration der Extraktlösung die Gefahr der Beimengung von anderen stickstoffhaltigen Substanzen, die zu den Albumosen nicht gehören, größer ist als bei einer verdünnteren. Im allgemeinen dürfte sich für die Analyse eine stärker konzentrierte als 5 %-ige Extraktlösung weniger empfehlen. Um aber besonders bei vergleichenden Untersuchungen eine genauere Übereinstimmung der Konzentration zu erzielen, wäre es angezeigt, die letztere auf gleiche Menge organische Substanz einzustellen.

Zur Gewinnung der Albumosen für die Hydrolyse verwendete ich eine 10 %-ige Extraktlösung und zwar, um den Massenverbrauch von Zinksulfat zu vermeiden. Unter der Berücksichtigung, daß bei dieser Konzentration auch andere Körper als

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1895, 34, 562.

Albumosen in den Niederschlag übergehen könnten, die sich durch Waschen mit gesättigter Zinksulfatlösung schwerlich wieder beseitigen lassen, verrührte ich denselben mit heißem Wasser, und salzte nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur die Albumosen von neuem mit Zinksulfat aus. Das fertige Produkt war frei von Xanthinkörpern und Kreatin, welches letztere bekanntlich im Fleischextrakt in größerer Menge enthalten ist.

Im Liebig'schen Fleischextrakt kommen zweifellos neben Albumosen noch andere hochmolekular zusammengesetzte stickstoffhaltige Körper in erheblicher Menge vor. Hiefür spricht auch die Tatsache, daß in dem Filtrate vom Zinksulfat-Niederschlage nach entsprechender Verdünnung mit Wasser und stärkerer Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure ein Zusatz von Gerbsäure einen beobachtenswerten Niederschlag erzeugt. Um den mit Gerbsäure fällbaren Stickstoff im Filtrate vom Zinksulfat-Niederschlage zu ermitteln, verdünnte ich die vier Filtrate, welche von der quantitativen Bestimmung der Albumosen herrührten (vergl. die Tabelle auf S. 295), mit ungefähr der vierfachen Menge Wasser, brachte alle vier Proben auf ein gleiches Volumen, setzte noch 15 cm verdünnte Schwefelsäure und hierauf soviel Gerbsäurelösung hinzu, bis sich der Niederschlag nicht weiter vermehrte und im Filtrate die Gerbsäure in deutlichem Überschusse vorhanden war. Als Waschflüssigkeit nach dem Abfiltrieren des Niederschlages dient Wasser, welches auf 1 l 10 ccm Reagensschwefelsäure enthielt. Das Ergebnis der nach Kjeldahl angeführten Stickstoffbestimmungen findet sich in der Tabelle III angegeben. Die mit Gerbsäure ausgefällte Stickstoffmenge bei der ersten Extraktlösung ist größer als die bei der zweiten Extraktlösung. Dies gilt als Beweis, daß der Unterschied zwischen der Menge des Zinksulfat-Niederschlags aus der konzentrierteren und der verdünnteren Extraktlösung mit Gerbsäure zum überwiegenden Teile fällbar ist.

Wird der Stickstoff des Gerbsäure-Niederschlages im Filtrate von der Zinksulfat-Fällung auf Stickstoffsubstanz berechnet, so ergeben sich rund 4 % des Fleischextraktes. Die Summe des Zinksulfat- und Gerbsäure-Niederschlages als Stickstoffsubstanz gerechnet, beträgt im Mittel der beiden Versuche 18,1 % des Fleischextraktes oder 30 % seiner organischen Substanz.

Um den gesamten aus schwefelsaurer Fleischextraktlösung mit Gerbsäure fällbaren Stickstoff zu bestimmen, wurden je 25 ccm der 10 %-igen Extraktlösung mit Wasser verdünnt, mit 5 ccm verdünnter Reagensschwefelsäure versetzt. Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit betrug 200 ccm. Als Waschflüssigkeit für den entstandenen Niederschlag diente eine verdünnte mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Gerbsäurelösung. Von dieser Waschflüssigkeit wurde für jede der Proben ungefähr 250 ccm, also eine ausreichende Menge Flüssigkeit, um die nicht gefällten Stoffe aus dem Niederschlage zu beseitigen, verwendet. Die Menge des gefällten Stickstoffs (vergl. die Tabelle auf S. 295) betrug 2,79 % oder auf Stickstoffsubstanz berechnet 17,46 % des Extraktes. Aus diesem Ergebnisse erhellt, daß der mit Zinksulfat fällbare Stickstoff von der Gerbsäure aus schwefelsaurer Lösung bis auf 0,1 % des Extraktes gefällt worden ist.

Andererseits habe ich 400 ccm des zinksulfathaltigen Filtrates, welches von der Albumosengewinnung herrührte, auf die soeben beschriebene Weise mit Gerbsäure ausgefällt; um den Niederschlag von der Gerbsäure zu trennen, löste ich ihn in warmem Wasser unter Zusatz von Ammoniak auf und fügte solange Barytwasser zu der Lösung hinzu, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Nach der Beseitigung

des überschüssigen Baryums aus dem Filtrate mit Ammoncarbonat hinterließ die filtrierte Flüssigkeit nach dem Eindampfen eine hygroskopische Substanz, aus der durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure keine Xanthinkörper abgespalten werden konnten. Diese Substanz bestand somit nicht etwa aus Nukleinkörpern mit Purinkern. Ob der Barytniederschlag derartige Stoffe zurückgehalten hatte, habe ich bisher nicht untersucht.

Daß sich in dem zinksulfathaltigen Filtrate nach der Ausfällung mit Gerbsäure noch kompliziert zusammengesetzte stickstoffhaltige Stoffe finden, beweist folgender Versuch:

Das Filtrat vom Gerbsäureniederschlage wurde noch stärker mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit soviel Phosphorwolframsäure versetzt, daß in einer abfiltrierten Probe dieses Reagens keinen neuerlichen Niederschlag mehr erzeugte, hierauf der massige Niederschlag zuerst durch Dekantation dann auf dem Filter solange mit etwas verdünnte Schwefelsäure enthaltendem Wasser gewaschen, bis aus der ablaufenden Flüssigkeit das Zink völlig verschwunden war. Den Niederschlag zersetzte ich in üblicher Weise mit Baryumhydroxyd, fällte aus dem Filtrate das überschüssige Baryum mit Kohlensäure und dampfte die filtrierte Flüssigkeit ein, wobei sich auch noch etwas kohlensaures Baryum abschied. Der Abdampfrückstand hatte das Aussehen eines hygroskopischen Sirups, aus dem sich alsbald krystallinische Körper abzuscheiden begannen. Nach mehreren Tagen wurde die Masse auf einen Schleicher'schen Papierteller gestrichen und auf diese Weise von der Krystallisation, deren überwiegende Menge aus Kreatin bestand, getrennt. Durch Extraktion des zerkleinerten Papiertellers mit heißem Wasser konnte die eingesogene Masse wieder zurückgewonnen werden. Aus derselben schied sich nach mehrtägigem Stehen nur eine unbedeutende Menge Krystalle ab. In wässeriger Lösung mit Kupferoxyd gekocht, löste sie nur wenig von diesem auf, so daß die filtrierte Flüssigkeit nur schwach grün gefärbt erschien. Nach dem Berühren der schmierigen Substanz mit konz. Salzsäure und eintägigem Stehen im Eiskasten schied sich ein krystallinischer Bodensatz ab, der aber, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus mineralischen Salzen bestand. Ein Teil der salzsauren Lösung wurde in üblicher Weise mit Bleihydroxyd entchlort. Die zurückgewonnene bleifreie Substanz bildete wiederum eine schmierige Masse, welche gegen Kupferoxyd nur ein geringes Lösungsvermögen zeigte. Der andere Teil der salzsauren Lösung wurde sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf ebenso behandelt wie der erste Teil derselben. Die konzentrierte wässerige Lösung der chlor- und bleifreien Substanz vermischte ich mit Alkohol und krystallisierte die bis zum nächsten Tage entstandene Ausscheidung aus Wasser um. Dieselbe bestand aus einem Gemenge von Krystallen mit verschiedenen Formen und löste reichlich Kupferoxyd.

Die ursprüngliche hygroskopische Masse ließ sich somit durch Hydrolyse in Körper einfacherer Konstitution spalten.

Das hier über den Gerbsäure- und Phosphorwolframsäureniederschlag Gesagte bezieht sich nur auf Versuche im kleinen, welche zum Zwecke einer systematischen Untersuchung natürlich in größerem Maßstabe ausgeführt werden müssen, worauf ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen werde.

Die beiden Versuche aber deuten darauf hin, daß im Fleischextrakte neben den Albumosen noch ansehnliche Mengen von Stoffen enthalten sind, welche entweder der Eiweißgruppe angehören, oder zu dieser in naher Beziehung stehen. Um derselben habhaft zu werden, nahm ich einen beträchtlichen Teil des von der Gewinnung der

Albumosen stammenden zinksulfathaltigen Filtrates in Arbeit. Um dem Massenverbrauch der teueren Phosphorwolframsäure tunlichst aus dem Wege zu gehen und überdies auch noch aus anderen Gründen, schlug ich ein anderes Verfahren ein. Außerdem sind Versuche, um den besagten Stoffen auf einem kürzeren Wege beizukommen, im Gange.

Mit der zweiten Frage (vergl. Seite 287), nämlich ob im Fleischextrakte Aminosäuren im freien Zustande bestehen, befaßten sich E. Baur und H. Barschall[1]) und fällten zu diesem Zwecke eine Fleischextraktlösung mit Phosphorwolframsäure aus. Das Filtrat vom Niederschlage behandelten sie mit β-Naphtalinsulfochlorid und erhielten auf diese Weise krystallisierbare Reaktionsprodukte. Um aber die einzelnen Aminosäuren wie Gykokoll, Alanin, Leucin etc. mit Sicherheit nachzuweisen, ist es wohl notwendig, das Derivat einer näheren Prüfung zu unterziehen. Denn es ist zu berücksichtigen, daß Phosphorwolframsäure bei manchen Peptonen und ähnlichen Körpern kein verläßliches Fällungsreagens mehr ist. Das Vorkommen von Aminosäuren im Fleischextrakt, wenn vielleicht auch nicht in erheblicher Menge, wäre nicht ausgeschlossen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Hauptergebnisse der vorstehenden Untersuchungen lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen:

1. Die Hydrolyse des aussalzbaren Teiles des Fleischextraktes ergab nicht ihre Identität mit Leim oder Gelatosen.

2. Unveränderter Leim ließ sich im Fleischextrakte nicht nachweisen.

3. Daß bei der Bereitung des Fleischextraktes kleinere Mengen Leim in Lösung gehen, die sich in dem fertigen Produkte konzentrieren, ist nicht ausgeschlossen. Die Ursache, warum es dennoch nicht gelingt, im Fleischextrakte gelatinierenden Leim aufzufinden, ist auf die Wirkung der Extraktsäure bezw. der Milchsäure zurückzuführen, welche den Leim verändert und ihn in Acidglutin oder Gelatosen überführt. Die Wirkung der Milchsäure geht nicht so weit, daß der veränderte Leim seine ursprüngliche blauviolette Biuretreaktion wesentlich einbüßt.

4. Der aussalzbare Teil des Fleischextraktes besteht aus einem Gemenge verschiedener Eiweißkörper, unter denen sich ein nukleinartiger Körper findet. Die überwiegende Menge der Stoffe des aussalzbaren Teiles zeigt den allgemeinen Charakter der Albumosen.

5. Ein Teil der Albumosen steht in seinem Verhalten gegen Reagentien dem veränderten Leim, dem Acidglutin oder den Gelatosen, sehr nahe.

Der größere Teil der Albumosen weist aber andere Eigenschaften auf und es ist nicht anzunehmen, daß derselbe vom Leim abstammt.

6. Der übrige, nicht aussalzbare Teil des Fleischextraktes gibt bei der Hydrolyse Monaminosäuren, unter welchen der Menge nach die Glutaminsäure vorwiegt. Es sind somit in diesem Teile des Fleischextraktes auch noch Eiweißkörper oder diesen nahestehende Substanzen zu vermuten.

---

[1]) Arbeit. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte Berlin 1906, **24**, 552.

Über die polarimetrische Bestimmung der Zuckerarten im Honig.

Erwiderung auf die Arbeit von P. Lehmann und H Stadlinger.

Von

Dr. J. Fiehe-Straßburg.

Auf die Arbeit von P. Lehmann und H. Stadlinger in dieser Zeitschrift[1]) erlaube ich mir folgendes zu erwidern: Der unbefangene Leser hat bei Durchsicht dieser Arbeit sicher das Gefühl, daß die Gründe, welche uns veranlaßten, die angeführten Honige zu beanstanden, nicht ausreichend gewesen seien und aus diesem Grunde keine Verurteilung des Angeklagten erfolgen konnte. Die Honige sind leider nur dem Laboratorium von Dr. Haenle zur Untersuchung übergeben worden und standen den übrigen Sachverständigen nur dis schriftlichen Analysenergebnisse zur Verfügung. Würden die Honige auch von anderer Seite untersucht worden sein, so hätten wir sicher nicht mit unserer Ansicht allein gestanden, denn solche offenbare Fälschungen wie der Honig A_4 hätte auch Stadlinger als Konfitüre und nicht als Honig bezeichnen müssen. Es handelte sich bei diesem Produkte nicht um eine Fälschung mit 16% Saccharose, wie Stadlinger meint, sondern um eine hochprozentige Fälschung mit Handelsinvertzucker, welche sofort am Geschmack kenntlich war. Wie sich im Verlaufe des Prozesses herausstellte, hatte der Angeklagte auch große Mengen Handelsinvertzucker[2]) bezogen. Zwei von mir untersuchte Invertzuckersirupe[3]) besaßen einen Saccharose-Gehalt von 29,1 und 32,3 %. Auf diesbezügliche Anfragen erfuhr ich, daß die Inversion bei den meisten Sirupen nicht weiter durchgeführt wird, um eine Krystallisation zu vermeiden. Der Honig A_4 würde also nach der Polarisation der Lösung 1 + 2 im Soleil-Duboscq-Apparat von +7° einem Gemisch von annähernd gleichen Teilen Fruchtzuckersyrup und links drehendem Blütenhonig entsprechen. Beweisend für unser Gutachten war das Verhalten des Honigs selbst; trotz vielmonatlichen Stehens war keine Spur von Krystallisation eingetreten. Würde die Rechtsdrehung von einem vorwiegenden Gehalt an Glykose herrühren, was nach der sachgemäßen Honigentnahme jedoch ganz ausgeschlossen war[4]), so wäre zweifellos starke Krystallisation eingetreten, so aber hatte der Saccharosegehalt die Krystallisation verhindert. Die approximative Berechnung des Saccharose-Gehaltes was für uns nicht maßgebend (die Zahl hat nicht einmal in unserem Gutachten Aufnahme gefunden), sondern in erster Linie Geschmack, Aroma und Konsistenz, verbunden mit der Rechtpolarisation und der hellen Farbe des Honigs, wodurch das Produkt zur Konfitüre gestempelt wurde. Bei der heutigen Art der Fälschungen mit Kunsthonig und Invertzuckersirup ist es unbedingt erforderlich auf die äußeren Eigenschaften eines Honigs ein größeres Gewicht zu legen, sonst sind den gewöhnlichsten Fälschungen Tür und Tor geöffnet. Betrachten wir z. B. die Zusammensetzung der Kunsthonige des Handels, so sehen wir, daß auf Grund chemischer Analyse in den meisten Fällen keine Beanstandung erfolgen kann:

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 397.

[2]) Nach Angabe zur Herstellung pharmazeutischer Präparate.

[3]) Aus Zürich und aus Straßburg.

[4]) Es war keine Trennung zwischen Glykose und Fruktose eingetreten.

Kunsthonig. bezogen von der Fabrik von	Wasser	Saccharose	Invertzucker	Nichtzucker	Dextrin	Gesamtsäure als Ameisensäure	Mineralstoffe	Polarisation der Lösung 1+2 im Soleil-Duboscq-Apparat
Ehrlich in Nikrisch	19,98	5,32	73,00	1,70	—	0,059	0,0747	−30°
Winkelmann in Visselhövede[1])	21,60	3,80	70,02	4,58	—	0,150	0,0809	−52°
Paskal in Straßburg	20,77	4,89	72,70	1,64	—	0,078	0,2050	−50°
Glorius in Leipzig	24,60	14,10	60,75	0,55	0	0,055	0,4010	+ 4°

Anders aber steht es, wenn der Chemiker Geschmack, Aroma, Farbe und Konsistenz eines Honigs mit in Betracht zieht. Hier sind wertvolle Kennzeichen vorhanden, welche unter Umständen ausschlaggebend sein müssen. Die Honiganalyse ist in mancher Beziehung mit der Weinanalyse zu vergleichen. Einen Honig und einen Wein analysenfest zu machen, ist nicht sehr schwer, dafür sorgen schon die Chemiker der Gegenseite. Die Geschmackprobe wird aber beim Wein für so wertvoll gehalten, daß der Richter auf Grund derselben zu einer Verurteilung kommt, auch wenn die Analysenzahlen keine weiteren Anhaltspunkte bieten. Erst kürzlich wurde hier im Elsass ein Weinhändler verurteilt, weil die Geschmacksprobe künstliche Parfümierung ergab. Bei allen Weinprozessen spielt die von einem Praktiker ausgeübte Geschmacksprobe die Hauptrolle. Warum soll nun bei der Honiganalyse die Geschmacksprobe, welche enorm wichtig ist, so ganz vernachlässigt werden? Etwa weil die meisten Chemiker keine Erfahrung darin haben? Dann soll man eben Praktiker zu Hilfe nehmen! Haenle, der sich seit 25 Jahren fast ausschließlich mit der Honiganalyse beschäftigt, hat immer großes Gewicht auf diese Geschmacksprobe gelegt. Das bedeutende Material, welches ihm von Imkern Deutschlands und auch vom Auslande zur Verfügung gestellt wurde, die eigene Versuchsstation von 5 Stöcken, gaben ihm Gelegenheit, sich nach dieser Seite hin reichlich Erfahrungen zu sammeln. Auf Grund dieser Erfahrungen werden im hiesigen Laboratorium Honige beurteilt, nicht aber allein auf einzelne Zahlen oder auf eine Erkennungsreaktion hin. Die Fälschung der Honige mit Invertzucker und Kunsthonigen hat zurzeit die größte Bedeutung. Stärkesirup und Saccharoseverfälschungen treten immer mehr in den Hintergrund. Ein mit Kunsthonig oder Handelsinvertzucker gefälschter Honig wird von uns in erster Linie am Geschmack und Aussehen erkannt. Confitürenaroma, Caramelgeschmack, die meist tiefgelbe Farbe der Kunsthonige (aus gegelbtem[2]) Zucker hergestellt) bieten uns wichtige Anhaltspunkte. Mit Invertzucker gefälschte Honige hinterlassen auf der Zunge einen intensiv süßen Geschmack (ähnlich wie Saccharin) während Naturhonige diese Eigenschaft nicht besitzen. Wird ein Honig mit Handelsinvertzucker verfälscht, so liegt die Drehung im Soleil-Duboscq-Apparate gewöhnlich einige Grad über oder unter 0, ähnlich wie bei Fütterungsprodukten. Bemerken muß ich aber, daß es auch Invertzuckersirupe im Handel gibt, welche stark links drehen; solche Sirupe sind aber seltener und werden nur auf ausdrückliche Bestellung

[1]) Dieser Honig ist einer der 8 verschiedenen Handelssorten dieser Firma.

[2]) Die Kunsthonige werden sehr häufig mit Azofarbstoffen gefärbt; man erkennt diese Farbstoffe an der Rotfärbung der wässerigen Lösung beim Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

angefertigt. Unsere Erkennungsreaktion[1]) tritt erst in zweiter Linie in Kraft, bestätigt sie, was die Geschmacksprobe schon ergeben, so beanstanden wir den Honig.

Daß ein solches Verfahren zur Beurteilung von Honigen, vom wissenschaftlichen Standpunkt aus betrachtet, nicht einwandfrei ist, soll nicht bestritten werden, solange wir aber kein besseres Verfahren kennen, muß einem solchen Untersuchungsverfahren schon eine gewisse Berechtigung zuerkannt werden.

Über die von Haenle aufgestellten Formeln zur Berechnung von Stärkesirup und Saccharose, welche Stadlinger als völlig unbrauchbar verwirft, habe ich folgendes zu bemerken: Die Formeln sind zweifellos in der auf Grund mathematischer Erwägungen von Stadlinger und Lehmann angegebenen Form richtiger; es ist aber von einer völlig genauen Bestimmung der Saccharose bezw. des Stärkesirups mit Hilfe dieser Formeln niemals die Rede gewesen, sondern stets von einer annähernden Bestimmung der Handelsverfälschungen. Haenle will grobe, zu Betrugszwecken ausgeführte Fälschungen, welche wirklich in der Praxis vorkommen, erkennen und mit Hilfe seiner Formeln annähernd berechnen. Aus diesem Grunde ist die Berechnung von Stärkesirup und Saccharose bei Honigen, welche noch links drehen nie vorgenommen worden. Haenle sagt Seite 62, Zeile 16 seines Buches[2]): Dreht ein heller, farbloser, gelber, gelbbrauner, grünlichgelber Honig das polarisierte Licht nach links, so ist derselbe mit Glykose oder Rüben-Zuckersirup nicht gefälscht. Auf Seite 54 erklärt er den Begriff Handelsverfälschungen, auf welche sich seine weitere Untersuchungsmethode aufbaut. Warum nehmen Lehmann und Stadlinger hierauf gar keine Rücksicht, wie man es doch bei einer objektiven Kritik verlangen muß? In den Beispielen, welche Lehmann und Stadlinger anführen, um die Unrichtigkeit der Haenle'schen Formel zu beweisen, ist immer wieder ein Honig zugrunde gelegt, welcher — 7° Soleil-Duboscq dreht und welcher von Haenle als echt bezeichnet worden ist. Haenle hat dieses Produkt damals als echt bezeichnet, weil er es als echt von einem Imker erhalten hatte und er vor 12 Jahren auf ein Zuckerfütterungsprodukt, welches hier wahrscheinlich vorlag, noch kein so großes Gewicht legte. Solche Honige wurden aber schon damals von Haenle als seltene Ausnahmen unberücksichtigt gelassen uud hätten auch Lehmann und Stadlinger von der immerwährenden Anführung dieses Honigs besser Abstand genommen, besonders da von ihnen ein solches Zuckerfütterungsprodukt mit einer Drehung von — 6,51° Soleil-Duboscq in ihrer Tabelle Seite 416 unter No. 19 selbst angeführt wird. Was nun die Honige mit abnorm hoher Linksdrehung (über — 50° Soleil-Duboscq) betrifft, so ist der Prozentsatz dieser Honige nach meinen Erfahrungen sehr gering. Im Jahre 1906 wurden im hiesigen Laboratorium 317 Honige untersucht. Von diesen waren:

	Anzahl der Proben	Polarisation[3]) unter —10°	über —50°
1. Echte Honige, von Imkern Deutschlands zur Honigsammlung geschickt	101	0	1
2. Analysen eingesandter Honige	216	0	11

Tannenhonige sind hier natürlich außer Betracht gelassen.

[1]) Die Ley'sche Silberprobe liefert anerkanntermaßen günstige Ergebnisse (vergl. Zeitschrift angew. Chemie 1907, 20, 993); über unsere abgeänderte Silberprobe werde ich noch später berichten.

[2]) O. Haenle, Chemie des Honigs. Straßburg 1896.

[3]) Die Polarisation ist stets nach Soleil-Duboscq angegeben.

Von den 11 Honigen, welche mehr als — 50° drehten, waren nur 4 deutscher Herkunft. Von den übrigen 7 waren 2 Kunsthonige, 3 verdorbene und saure Havannahonige und 2 Bretagnerhonige, welche dünnflüssig, braun, schwarz und so stark im Geschmack waren, daß sie völlig ungenießbar waren. Von den 4 deutschen Honigen waren 2 charakteristische Heidehonige und 2 gute Lindenblütenhonige. Der garantiert echte Honig, welcher in der obigen Tabelle unter No. 1 angegeben ist, war ein Heidehonig.

Es kommen für uns also in Wirklichkeit nur 5 Honige mit einer Polarisation über — 50° von den 317 in Betracht = 1,6 %. Ich halte es deshalb auf Grund meiner Erfahrung nicht für richtig, den Honigen, welche über — 50° Soleil-Duboscq drehen, eine solche Bedeutung beizulegen; es sind und bleiben Ausnahmen.

Wie groß sind nun die Differenzen, welche bei Berechnung nach der Haenle-schen Stärkesirupformel sich ergeben können?

Beispiel: Ein heller Honig gibt starke Dextrinreaktion und dreht in 33⅓%-iger Lösung im Soleil-Duboscq-Apparat +148°. Der Honig ist dadurch als eine Fälschung, bestehend aus Blütenhonig und Stärkesirup charakterisiert. Der Grad der Verfälschung wird nun nach Haenle durch die Formel $\frac{(P+30).3}{10}$ berechnet, in der P = Polarisation in Graden, 30 = Normaldrehung der Blütenhonige ist.

Setzen wir nun statt der von Haenle angenommenen Normaldrehung von 30° die Drehungen ein, die der ursprüngliche Honig möglicherweise besitzen könnte, so ergeben sich folgende Werte:

Angenommene Drehung der Lösung 1+2 des ursprünglich echten Honigs im Soleil-Duboscq-Apparat	—10°	—15°	—20°	—25°	—30°	—35°	—40°	—45°	—50°
Stärkesirupgehalt, berechnet nach Haenle	47,4	48,0	50,4	51,9	53,4	54,9	56,4	57,9	59,4 %

Das Gutachten nach Haenle würde lauten: „Der Honig ist mit etwa 50 % Stärkesirup verfälscht. Im Falle nun wirklich eine 47 %-ige oder eine 59 %-ige Fälschung vorläge, so würde dies bei einer Gerichtsverhandlung nicht viel ändern. Der Wert von 50 % gibt aber dem Richter ein Bild von dem annähernden Grad der Verfälschung. Berücksichtigen wir ferner, daß bei Verfälschungen mit Stärkesirup in Gutachten auf den Prozentsatz fast nie Rücksicht genommen wird — die vorliegenden Gutachten aus München und Kulmbach sprechen von einer starken Verfälschung mit Stärkesirup —, so wird man doch einer solchen annähernden Bestimmung ihre Existenzberechtigung nicht versagen können.

Das Haenle'sche Verfahren hat den Vorzug, in wenigen Minuten ausgeführt und beendet zu sein und in 80 von 100 Fällen Ergebnisse zu liefern, die vom wirklichen Verfälschungsgrad nur um wenige Prozente abweichen. Da sämtliche Bestimmungen von Stärkesirup im Honig nur annähernde Werte geben, kann man auch ein solches Verfahren anwenden, das den Vorzug der Einfachheit besitzt.

Im Beispiel 1 auf Seite 409 sagen Stadlinger und Lehmann:

Dreht ein Honig mit schwacher Dextrinreaktion — 7°, so kann er sein:
1. entweder echt (ein Gemisch von Tannen- und Blütenhonig),
2. oder verfälscht und zwar:
   a) mit 6,9 % Glykose bei Zugrundelegung einer Drehung von — 30°,
   b) „ 14,4 % „ „ „ „ „ „ — 55°.

Diese Angaben sind nicht zutreffend. Ein Gemisch von Tannen- und Blütenhonig wird von Haenle unter allen Umständen am Geschmack erkannt. Die eigen-

artige Farbe des Tannenhonigs, die zähe Konsistenz, das Coniferenaroma sind eigenartige und so charakterische Merkmale, daß sie für den erfahrenen Honigchemiker nicht zu übersehen sind. Zu Punkt 2 ist zu bemerken, daß Haenle, wie er ausdrücklich Seite 62 seines Buches angibt, bei linksdrehenden Honigen (in diesem Falle also!) keine Glykosefälschung annimmt und berechnet [1]).

Im Beispiel 2 auf Seite 409 gehen Lehmann und Stadlinger von den gleichen Gesichtspunkten aus. Sie wollen, ganz gleichgültig, ob ein mit Glykose gefälschter Blütenhonig, oder ein charakteristischer Tannenhonig vorliegt, nur nach der Drehung, nicht aber nach Farbe, Aroma etc. urteilen. Eine solche Anwendung der Haenleschen Methode ist natürlich völlig verfehlt und entspricht keineswegs dem Sinne, in welchem sie gehandhabt werden soll.

In ähnlicher Weise gehen Lehmann nnd Stadlinger bei Berechnung des Saccharosegehaltes nach der Haenle'schen Formel vor. Im Beispiel 1 auf Seite 410 legen sie einen anormalen Honig, welcher — 7° Soleil-Duboscq dreht, zugrunde und berechnen bei diesem Honig den Saccharosegehalt mit Hilfe der Formel, obschon, wie Haenle angibt, die Anwendung der Formel erst bei Rechtsdrehung eintritt. Aber angenommen, ich berechne den Saccharosegehalt und erhalte 10,3 % Saccharose, warum soll dieses so völlig unrichtig sein? Lehmann und Stadlinger geben in ihrer Tabelle Seite 416 und 417 unter No. 19 selbst einen Honig an, der fast genau dieselbe Drehung, nämlich — 6,51°, besitzt. Berechnen wir hier den Saccharosegehalt nach Haenle, so erhalten wir 10,56 % Saccharose; aus der Tabelle ist nun aber ersichtlich, daß in Wirklichkeit 10,32 % vorhanden sind. Die beiden Ergebnisse stimmen also vorzüglich überein. Von einem Gemisch von Blüten- und Tannenhonig kann in diesem Falle überhaupt keine Rede sein, da dieses am Geschmack, am Aroma und am Dextringehalt erkannt und ausgeschaltet wird. Die Fälschung mit Hattenheimer Fruchtzucker will ich übergehen, da eine solche doch ganz verschieden ist von einer Fälschung mit Saccharose und mit der Formel gar nichts zu tun hat.

Im Beispiel 2 auf Seite 411 nehmen Lehmann und Stadlinger einen anormalen Honig an, welcher — 55° dreht; sie fälschen denselben mit 15 % Saccharosesirup = 9 % Saccharose und berechnen dann bei diesem Produkt, welches — 26° dreht, nach der Haenle'schen Formel die Saccharose. Sie verfahren also genau entgegengesetzt, wie Haenle angibt. Bei einer solchen Anwendung der Haenleschen Methode sind natürlich keine richtigen Ergebnisse möglich. Bei den gesamten Beispielen werden völlig anormale Honige zugrunde gelegt und Haenle's erste Bedingung Handelsfälschungen annähernd zu berechnen unberücksichtigt gelassen. So wird im Beispiel 3 auf Seite 412 auf die Unrichtigkeit der Haenleschen Formel hingewiesen, wenn ein ursprünglich echter Honig der Fälschung zugrunde liegt, der entweder — 7°, oder — 30° oder — 55° dreht. Ein Honig aber, der — 7° dreht und keinen Tannenhonig enthält, kann doch nur seine geringe Drehung von einem anormal hohen Saccharosegehalt her besitzen (sachgemäße Honigentnahme vorausgesetzt) und würde sich dementsprechend die Rechnung ganz anders gestalten; es würde sich der vorhandene Prozentsatz an Saccharose zur Fälschung hinzuaddieren und die Ergebnisse würden sich annähernd decken. Zum Schlusse ihrer Arbeit berechnen Lehmann und Stadlinger bei einem Honig, der — 29,1°

[1]) Haenle nimmt, wie wiederholt hervorgehoben sei, nur auf Handelsverfälschungen Rücksicht.

dreht, nach der Haenle'schen Formel die Saccharose. Auf diese unrichtige Anwendung des Verfahrens habe ich schon wiederholt hingewiesen. Auf die wirklichen Differenzen, welche sich bei Anwendung der Saccharoseformel ergeben, hat Haenle auf Seite 120 seines Buches selbst hingewiesen. Auch Haenle stimmt darin mit Lehmann und Stadlinger vollkommen überein, daß eine genaue polarimetrische Saccharosebestimmung im Honig nur mit Hilfe des Inversionsverfahrens möglich sei. Wenn aber Lehmann und Stadlinger auf Grund ihrer Arbeit die Behauptung aufstellen, daß die Anwendung der Haenle'schen Formeln zu völligen Trugschlüssen führen könne, so ist dieses ein Irrtum auf ihrer Seite und der Beweis für ihre Behauptung keineswegs erbracht.

Die Haenle'schen Formeln setzen allerdings voraus, daß der Chemiker Erfahrungen in der Honigchemie besitzt und imstande ist, einen Honig nach Aussehen, Geschmack und Aroma zu beurteilen und zu klassifizieren. Ohne diese Fähigkeit ist nach meiner Ansicht überhaupt keine richtige Honiganalyse möglich. Der Honig verlangt als Produkt des organischen Lebens eine individuelle Beurteilung je nach den Jahren und nach der Tracht.

Berichtigung.

In der vierten, mit Herrn Prof. Dr. A. Bömer bearbeiteten Auflage meiner „Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 1903. I. Band, S. 1032 ist eine Analyse von Hafer-Kakao der Kasseler Hafer-Kakao-Fabrik, Hausen & Co. A. G. in Kassel mit einem Wassergehalt von 11,64% aufgeführt. Obschon es sich um eine einzelne Probe handelt, die selbstverständlich nicht für den Durchschnitt eines Fabrikates maßgebend sein kann, so wird diese Analyse doch wegen des hohen Wassergehaltes von der Konkurrenz in unlauterer Weise gegen die Ware der genannten Fabrik ausgenutzt. Letztere sendet mir nun acht Originalatteste der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Marburg über ihren Haferkakao, welche die Proben in den Jahren 1904—1907 aus verschiedenen Geschäften Marburgs selbst entnommen und dafür im Mittel gefunden hat:

Wasser	Protein	Fett	Kohlenhydrate	Rohfaser	Asche
7,18 %	16,38 %	16,82 %	52,45 %	2,17 %	5,00 %

Die Schwankungen im Wassergehalt haben in diesen Proben nur 6,13—8,96% betragen.

Münster i. W. den 15. Juli 1907. *J. König.*

Referate.

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

K. Andrlik und **J. Urban:** Belege für das Übergehen des schädlichen Stickstoffes aus der Rübe in die Säfte, für dessen Stabilität während der Saftreinigung und seine Zunahme bei längerer Lagerung der Rübe. (Zeitschr. Zuckerind. in Böhmen 1906, **30**, 282; Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1906, **35**, 383—385.) — Der schädliche Stickstoff aus der Rübe geht fast vollkommen in den Preßsaft über und kann auch während der Reinigung durch die Saturation nicht beseitigt werden. Bei der Diffusion gelangen nur etwa 90% von dem Stickstoff der Rübe in den Saft; an schädlichem Stickstoff reichere Rüben liefern Diffusionssäfte von schlechterer Beschaffenheit; auch der Gesamtstickstoff der Rübe beeinflußt manchmal die Qualität der Säfte. Bei längerer Lagerung

der Rüben steigt die Menge des schädlichen Stickstoffes und die Verschlechterung der Rüben wird bei ungünstigen Bedingungen und bei höherer Temperatur noch größer. Versuche über das Verhalten des schädlichen Stickstoffes während der Fabrikation in zwei Fabriken zeigten, daß der schädliche Stickstoff sowohl in der Rübe (frischen Schnitten) als auch im Diffusionssaft und im Dicksaft bezüglich seiner relativen Menge zum Zuckergehalt nur geringen Änderungen unterliegt. Durchschnittlich wurden in der ersten Fabrik 96,3 % und in der zweiten 94,9 % der Menge des in den frischen Schnitten vorhandenen schädlichen Stickstoffes festgestellt. *G. Sonntag.*

F. Schubert: Über einen aus Melasse gewonnenen blauen Farbstoff. (Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1906, **35**, 274—276.) — Nach einem D. R. P. von Wichardt soll durch Kochen von verdünnter Melasse, Rübensäften oder Melasseschlempen mit Lösungen von molybdänsaurem Ammon und Ansäuern mit Schwefelsäure ein hellgrüner bis tiefblauer Farbstoff hergestellt werden. Verf. hat nun das Verhalten verschiedener Zuckerarten gegen Molybdän untersucht und gefunden, daß Glykose und Fruktose diese Reaktion geben, Galaktose, Maltose, Saccharose, Dextrin erst nach der Inversion. In den Zuckerfabriksprodukten bedingt die invertierte Saccharose die Reaktion. Zur Reindarstellung des Farbstoffes wurde er aus wässeriger Lösung durch konzentrierte Kochsalzlösung abgeschieden und dies einige Male wiederholt. Der so gereinigte Farbstoff ergab bei 100° getrocknet 1% Wasserstoff und 1,2% Kohlenstoff als organische Verunreinigungen, keinen Stickstoff und erwies sich als Molybdänoxyd. Die Menge des entstehenden Farbstoffes ist der angewendeten Zuckermenge direkt proportional. Er ist identisch mit dem schon von Berzelius als Mo_5O_{17} ermittelten blauen, wasserlöslichen Molybdänoxyd, das seit langer Zeit in der Färberei hauptsächlich zum Färben von Seide angewendet wird. *G. Sonntag.*

Th. Koydl: Die Bewertung der Saccharose nach Krystallgehalt und Krystallbeschaffenheit. (Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1906, **35**, 277—321.) — Das Scheibler'sche Verfahren der Bestimmung des krystallisierten Zuckers bewährt sich nicht für die Praxis, da der durch absoluten Alkohol fällbare Zucker nicht identisch ist mit dem im großen Raffineriebetriebe gewinnbaren; es wird mit absolutem Alkohol nicht nur der krystallisierte, sondern auch mehr oder weniger der krystallisationsfähige Zucker erhalten. Verf. hat daher nach einer geeigneten Waschflüssigkeit gesucht, die festen Zucker nicht löst, aber gelösten Zucker und Nichtzucker leicht aufnimmt. Die Versuche führten schließlich dazu, eine Reihe von acht Waschflüssigkeiten anzuwenden derart, daß man zunächst 85%-igen Methylalkohol mit 5 Vol.-% Essigsäurezusatz nimmt und in den folgenden Verdrängungsflüssigkeiten mit steigender Konzentration den Methylalkohol nach und nach durch Aceton ersetzt und schließlich mit reinem Aceton ausdeckt und trocknet. Verf. empfiehlt dieses Verfahren wegen des hervorragenden, das des Äthylalkohols übertreffenden Waschvermögens der Waschflüssigkeiten. Um das Scheibler'sche Verfahren zu einer brauchbaren Bestimmung des Krystallwertes der Saccharose zu gestalten, hat er ferner die Scheibler'schen Flüssigkeiten dadurch abgeändert, daß er auch der zweiten Verdrängungsflüssigkeit Essigsäure zusetzt und in fünf Flüssigkeiten von 82%-igem zu absolutem Alkohol ansteigt. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse werden in einer Anzahl Tabellen mitgeteilt und erläutert. — Im zweiten Teil der Abhandlung wird die Krystallbeschaffenheit besprochen, die für die Beurteilung und Bewertung der Rohzucker für den Raffineriebetrieb von großer Bedeutung ist. *G. Sonntag.*

L. Winton und **J. Lehn Kreider:** Ein Verfahren zur Bestimmung der Bleizahl in Ahornsirup und Ahornzucker. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, **28**, 1204—1209.) — Der in Ahornprodukten mit basischem Bleiacetat gebildete

voluminöse Niederschlag kann zum Nachweis von Rohrzuckerbeimengungen dienen. Allerdings liefern die von Jones (Agr. Expt. Sta. Rep. **17**, 454) und von Hortvet (Journ. Amer. Soc. 1904, **26**, 1532) angegebenen Verfahren, welche auf der Messung des Volumens des abgeschiedenen Niederschlages beruhen, keine quantitativ genauen Resultate, während sie für die Praxis vollauf genügen. Die Verff. empfehlen daher folgendes Verfahren, welches auf der indirekten Bestimmung des in jenem Niederschlage enthaltenen Bleies beruht: 25 g (oder, wenn auch eine polarimetrische Zuckerbestimmung vorgenommen werden soll, 26,048 g) des Materials werden in einem 100 ccm-Kolben mit 25 ccm Normal-Bleisubacetatlösung versetzt, worauf man bis zur Marke auffüllt, schüttelt, eine Stunde lang stehen läßt und dann filtriert. Vom klaren Filtrat werden 10 ccm auf 50 ccm verdünnt und mit einem geringen Überschuß an Schwefelsäure und 100 ccm 95%-igem Alkohol versetzt. Man läßt über Nacht stehen, filtriert durch einen Gooch'schen Tiegel, wäscht mit 95%-igem Alkohol aus, trocknet, glüht schwach 3 Minuten lang, wobei der reduzierende Teil der Flamme vermieden wird, und wägt. Die in dem Niederschlage befindliche Bleimenge wird berechnet (Faktor 0,6829) und von der in 2,5 ccm der Normallösung enthaltenen abgezogen. Durch Division des Restes durch 2,5 erhält man die Bleizahl. — Die Normal-Bleisubacetatlösung wird folgendermaßen dargestellt: Man kocht 430 g normales Bleiacetat und 130 g Bleiglätte mit 1000 ccm Wasser eine halbe Stunde lang, läßt abkühlen, absitzen und verdünnt dann die überstehende Flüssigkeit, bis sie das spezifische Gewicht 1,25 hat; eine bestimmte Menge dieser Lösung wird mit dem 4-fachen Volumen Wasser verdünnt und, wenn nötig, filtriert. In 25 ccm dieser Lösung wird nach der beschriebenen Sulfatmethode der Bleigehalt bestimmt. Diese Normallösung ist 4—6 Wochen haltbar. Nach diesem Verfahren können etwa 24 Bleizahl-Bestimmungen in 8 Stunden ausgeführt werden. — Bestimmungen in Proben von authentischer Reinheit ergaben bei 8 Ahornsirupen Bleizahlen zwischen 1,19 und 1,77, bei 7 Ahornzuckern Bleizahlen zwischen 1,83 und 2,48. Von 38 untersuchten Ahornsirupen des Handels erwiesen sich nur 3 als echt, wobei neben der Bleizahl noch zum Vergleich die Trockensubstanz, die Saccharose, die Hortvet-Zahl (Volumen des Bleiniederschlages) und die Asche bestimmt wurden. In den reinen Proben bewegte sich die Bleizahl zwischen 1,61 und 2,03, in den verfälschten zwischen 0,02 und 0,92.

C. A. Neufeld.

Prinsen-Geerligs: Zusammensetzung javanischer Melassen. (D. Zuckerindustrie 1905, **30**, 1848; Chem.-Ztg. 1006, **30**, Rep. 36.)

H. Pellet: Zusammensetzung von Zuckerrohrmelassen von Java. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **23**, 1141—1142.)

Wurzelgewächse, Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

C. Wehmer: Untersuchungen über Sauerkrautgärung. (Zentralbl. Bakteriol. II. Abt. 1905, **14**, 682—713 und 781—800.) — Verf. hat seine Untersuchungen sowohl im Laboratorium wie in einer westfälischen Sauerkrautfabrik ausgeführt. Die Ergebnisse der sehr umfangreichen Arbeit sind folgende: Frisches Weißkraut stirbt bei Luftabschluß (unter Wasser) in 3 Tagen ab; die wässerige Flüssigkeit unterliegt einer sauren Gärung durch Bakterien und Hefen, die von der des Krautsaftes nicht wesentlich abweicht. Vorheriges kurzes Erhitzen auf 50° ändert daran nichts; Sterilisieren bei 100° schließt jedoch die Sauerkrautgärung aus und der Saft erfährt verschiedene Zersetzung durch Bakterien, Hefen, und andere Pilze. Frisches Kraut mit 0,13—0,25% Kochsalz unter Wasserbedeckung gerät in 3—4 Tagen in normale Gärung und liefert ein gutes Produkt. Weißkohl mit 0,2—0,4% Kochsalz und wenigem, nicht zur Bedeckung genügendem Wasser gibt träge Brühenbildung und trotz Säuerung mißlungene Gärung. Vorheriges Ersticken des Kohls gibt sofortige

Brühenbildung und auch ohne Salzzusatz normale Gärung. Dasselbe leistet mit und ohne Salzzusatz eine zum Tode führende Frostwirkung. Frisches Weißkraut mit 0,25 % und 0,5 % Kochsalz und späterem Wasserzusatz ergab erst nach 3 bis 5 Tagen träge Brühenbildung, aber trotz Säuerung mißlungene Gärung. Mit 0,25 % Kochsalz ohne Wasserzusatz erfolgte keine Brühenbildung, dagegen mit 1 % und 2 % Kochsalz sehr schnell (am ersten Tage) und normale Gärung, ebenso mit 2 % Chlorkalium und Chlormagnesium. Keine Brühenbildung tritt dagegen mit 0,5 und 1 % des Gemisches dieser beiden Salze mit Magnesiumsulfat, sowie mit 2 % des letzteren ein, die Gärung mißlingt. Das Kochsalz hat abgesehen von der Beschleunigung der Brühenbildung keinen nachweislichen Einfluß auf den Gärungsverlauf, bewirkt auch keine längere Haltbarkeit des Krautes. Irgendwie erlangter rascher Abschluß des Krautes von der Luft entscheidet über das Gelingen der Gärung. Die Gärung ist eine Wirkung bestimmter den Kohlblättern anhaftender Bakterien und Hefen. Erstere bewirken Säuerung durch Milchsäuregärung, letztere die gleichzeitige Gasentbindung durch Alkoholgärung. Die hauptsächlichste Säuerungsbakterie ist ein unbewegliches, nicht gasbildendes Stäbchen, anscheinend Bacterium Güntheri Lehm. et Neum. oder doch eine demselben sehr nahestehende Form. Die Hefen sind verschiedener Art, durchweg dem untergärigen Typus angehörig. Die Kahmhaut, die auf der Oberfläche der Brühe stets entsteht, besteht aus Oidium oder Kahmhefen, die die Milchsäure zerstören.

A. Spieckermann.

A. J. Ferreira da Silva: Die Grünfärbung der Gemüsekonserven innerhalb und außerhalb Portugals. (Revista de Chimica pura e applicada 1906, **2**, 108—115 und 141—149.) — Nach einer umfassenden historischen Übersicht über die Entwickelung der Frage, ob die Grünfärbung (reverdisage) der Gemüse-Konserven mit Kupfersalzen zulässig sei oder nicht, berichtet der Verf. kurz über die von ihm selbst an 26 in Porto gekauften, teils in Portugal, teils im Auslande hergestellten Gemüsekonserven gemachten Erfahrungen: Die Grünfärbung der Gemüse mit Kupfersalzen wird in den portugiesischen Fabriken angewendet, indes ist die durch verhältnismäßig geringe Kupfermengen erzeugte Farbe matter, als den Naturprodukten entspricht. Die kupferreichste Probe enthielt (nach kolorimetrischer Bestimmung mit Hilfe des Ferrocyankupfers) nur 13,5 mg Cu im Kilogramm, also viel weniger als in den Ländern zugelassen wird, in denen die Grünfärbung mit Kupfersalzen gesetzlich geregelt ist. Die aus dem Auslande nach Portugal eingeführten „Petits Pois au naturel“ waren frei von Kupfer; ihre Farbe war aber wenig schön, denn sie sahen grünlich-gelb oder weißlich-grün, etwa wie verwelkte Pflanzen aus. Hinsichtlich der im Lande fabrizierten Konserven schließt sich der Verf. im wesentlichen dem bereits im Jahre 1878 von Brouardel, Riche und Magnier de la Source ausgesprochenen Urteile an, daß die in den portugiesischen Gemüsekonserven vorgefundenen Kupfermengen zu gering seien, um irgend einen gesundheitlichen Schaden zu bewirken, und ferner, daß die Grünfärbung zur Herstellung der Konserven gehöre und darum nicht als Verfälschung angesehen werden dürfe. *Werner Mecklenburg.*

A. J. Ferreira da Silva: Die Grünfärbung der Gemüse vor dem I. Internationalen Kongreß für Nahrungsmittel-Hygiene in Paris 1906. (Revista de Chimica pura e applicada 1907, **3**, 50—55.) — Da 1. alle Versuche zur Grünfärbung von Gemüse ohne Verwendung von Kupfersalzen keinen durchgreifenden Erfolg erzielt haben, 2. sich aus den in Deutschland, Frankreich und Belgien angestellten Versuchen die physiologische Unschädlichkeit so kleiner Kupfermengen, wie sie zur Grünfärbung benutzt werden, ergeben hat, 3. Kupferverbindungen als normaler Bestandteil in einigen Nahrungsmitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs bis zu 40 mg im Kilogramm vorkommen und auch in den Konserven in Form organischer Verbindungen (als Phyllocyanat und Leguminat) vorhanden sind,

4. wie aus den Analysen portugiesischer Gemüsekonserven hervorgeht, 13 bis 25 mg zur Färbung von 1000 g Gemüse ausreichen, hat der Verf. dem I. Internationalen Kongreß für Nahrungsmittelhygiene den Vorschlag unterbreitet, daß ein Gehalt von 50 mg Kupfer pro 1 kg Gemüse nicht als Verfälschung oder als gesundheitsschädlich anzusehen sei. Der Vorschlag wurde indes abgelehnt, und zu dieser Ablehnung führt Verf. folgendes aus: Das Vorhandensein von Kupfer überhaupt zu verbieten ist unmöglich [wohl aber den Zusatz — Red.], da es ja schon in manchen Nahrungsmitteln natürlich vorkommt; hingegen ist die Festsetzung eines Maximalbetrages erforderlich, um den Konsumenten gegen schlechte, gesundheitsschädliche Fabrikate, die bei Anwendung zu großer Kupfermengen entstehen würden, zu schützen, und 50 mg sind als Grenzwert angenommen, weil diese Zahl die Höchstmenge des in den Vegetabilien natürlich vorkommenden Kupfers angibt. *Werner Mecklenburg.*

Tabak.

A. Pictet: Untersuchungen über die Alkaloide des Tabaks. (Arch. Pharm. 1906, **242**, 375—389.) — Die Abhandlung stellt das zusammengefaßte Ergebnis der vom Verf. seit Jahren unternommenen Arbeiten über die Alkaloide des Tabaks dar. Als Ausgangsmaterial diente ein konzentrierter Auszug aus trockenen Kentucky-Tabakblättern einer Zigarrenfabrik, der ungefähr 10 % Nicotin enthielt. Das Nicotin wurde daraus nach Zusatz von Soda mit Wasserdämpfen abdestilliert. Aus dem Rückstande wurde eine flüssige Base, Nicotein genannt, und eine feste, Nicotellin, isoliert. Bei der Rektifikation des Rohnicoteins konnten zwei Nebenfraktionen gewonnen werden, eine unter 100° siedende, die eine Base der Formel C_4H_9N enthielt und eine, etwas höher als das Nicotin übergehende, ein Isomeres des Nicotins, das Nicotimin genannt wurde. Die Mengen, in denen diese vier neuen Alkaloide sich im Tabaksafte befanden, waren sehr gering: auf 100 g Nicotin wurden erhalten Nicotein 2 g, Nicotimin 0,5 g, Base C_4H_9N 0,2 g, Nicotellin 0,1 g. Die Zahl der im Tabak namentlich unter Berücksichtigung seiner verschiedenen Arten überhaupt enthaltenen Alkaloide ist vermutlich noch größer. — Verf. führt die hauptsächlichsten Arbeiten über die Aufklärung der Konstitution des Nicotins an. Die von Pinner gegebene Formel ist noch nicht sicher bewiesen, aber sehr wahrscheinlich. Verf. hat es daher unternommen, sie auf dem Wege der Synthese endgültig festzustellen. Er gelangte von der Nicotinsäure mittels der Hofmann'schen Reaktion zum β-Amidopyridin und von diesem durch Destillation mit Schleimsäure zu N-Pyridyl-Pyrrol, das sich beim Destillieren durch ein schwach rotglühendes Glasrohr zu α-Pyridyl-Pyrrol umlagerte. Methylierung des Kaliumsalzes ergab Nicotyrin; durch Einführung eines Atoms Halogen in den Pyrrolkern und wiederholte Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde schließlich das optisch inaktive Nicotin gewonnen, das man ebenfalls erhält, wenn man eine wässerige Lösung von natürlichem Nicotinhydrochlorid oder -sulfat 40 Stunden auf 200° erhitzt. Das inaktive Nicotin gibt mit Rechts-Weinsäure Krystalle von Rechts-Bitartrat des Links-Nicotins, die bei der Zerlegung durch Alkali linksdrehendes Nicotin liefern, dessen Drehungsvermögen (—161°) dem des natürlichen Nicotins (—166°) außerordentlich nahe ist. Damit war die vollständige Synthese des Nicotins gelungen und die Formel von Pinner sicher gestellt. Aus den Mutterlaugen des Bitartrats der Links-Base wurde durch Alkali eine Base abgeschieden, die nur schwach rechtsdrehend war. Als diese aber mit Links-Weinsäure verbunden wurde, entstand ein Links-Bitartrat des Rechts-Nicotins und daraus durch Alkali Rechts-Nicotin mit dem Drehungsvermögen +163°, das sich bei der physiologischen Prüfung als etwa zweimal weniger giftig erwies, als das Links-Nicotin. — Das Nicotein $C_{10}H_{12}N_2$ ist wie das Nicotin eine farblose Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischt und bei —80° noch nicht fest wird. Vom Nicotin unterscheidet es sich durch

seinen Siedepunkt (266—267°), höheres spezifisches Gewicht (1,077 bei 12°), Geruch und Drehungsvermögen (—46° bei 17°). Es enthält einen Pyridin- und einen Pyrrolkern; durch Oxydation mit Silberoxyd wurde Dihydronicotyrin erhalten; in seiner Wirkung auf den Organismus nähert es sich dem Nicotin, es ist jedoch noch ein wenig giftiger. — Das Nicotimin $C_{10}H_{14}N_2$ ist dem Nicotin noch viel ähnlicher als das Nicotein, es ist eine sekundäre Base und scheint einen Pyrrolkern nicht zu enthalten. — Das Nicotellin $C_{10}H_8N_2$ krystallisiert in kleinen prismatischen Nadeln von rein weißer Farbe, schmilzt bei 147—148° zu einer farblosen Flüssigkeit, die ohne Zersetzung einige Grade über 300° siedet. Es ist wenig löslich in Wasser und in Äther, seine wässerige Lösung ist gegen Lackmus neutral. — Die Base C_4H_9N ist identisch mit Pyrrolidin, das wahrscheinlich als solches in den Tabakblättern vorhanden ist, denn Nicotin liefert beim Kochen mit Natronlauge kein Pyrrolidin, und es ist wenig wahrscheinlich, daß es sich beim Eindampfen des sauren Tabaksaftes, das bei niedriger Temperatur im Vakuum stattfand, bildet. *G. Sonntag.*

H. Mastbaum: Analysen azorischer Tabake. (Revista de Chimica pura e applicada 1906, 2, 321—324.) — Dem Verf. dienten für seine Analysen, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, drei auf der Ilha Terceira (No. 1, 2, 3) und zwei auf der Insel S. Miguel (No. 4, 5) gewonnene Tabake; Probe No. 5 stammte von Nicotiana rusticana. Zum Vergleich ist die Analyse eines nordamerikanischen Tabaks (No. 6) beigegeben:

No.	Feuchtigkeit %	Nikotin %	Asche %	Kieselsäure %	Phosphorsäure %	Kalk %	Magnesia %	Kali %
1	11,49	3,79	18,00	1,54	0,640	5,807	1,303	1,997
2	10,87	3,88	17,48	0,82	0,544	5,622	0,961	2,817
3	9,00	6,80	17,40	1,26	0,640	4,844	0,936	3,111
4	9,60	2,69	17,18	0,82	0,531	4,088	1,101	3,049
5	9,57	5,93	22,56	2,05	0,512	6,020	2,196	2,933
6	9,84	4,21	16,41	2,63	0,704	4,620	1,252	2,026

Das Nikotin wurde nach der von Pontag etwas abgeänderten Keller'schen Methode bestimmt. Weitere Untersuchungen azorischer Tabake werden zur Zeit von Almeida Reis durchgeführt. *Werner Mecklenburg.*

Patente.

Pieter Hondius in Utrecht: Verfahren zum Verbessern des Brandes schlecht brennender Tabaksorten. D.R.P. 176721 vom 29. Juli 1905. (Patentbl. 1907, 28, 2589.) — Zur Verbesserung des Tabaks in bezug auf seine Brennbarkeit verfährt man in der Weise, daß man Blätter oder andere Bestandteile gut brennbarer Tabaksorten (Deli-, Langkat-, Sumatra-Tabak u. s. w.) vermittels Wasser extrahiert, das Extrakt durch Einkochen zu einer 10%-igen sirupartigen Lösung eindickt und schlecht brennende Tabaksorten, wie Rio-Grande, Telook u. dergl., damit imprägniert. Der Tabak wird mit dem eventuell nochmals mit Wasser verdünnten Extrakt angefeuchtet und 24 Stunden lang feucht erhalten. Zigarren, deren Umblatt und Deckblatt aus den auf obige Weise behandelten schlecht brennenden Tabaksorten hergestellt sind, besitzen den Brand und die Aschebildung der gut brennbaren Tabaksorten.

Dr. Robert Liebig in Bremen: Verfahren zur Entnikotinisierung von Tabak. D.R.P. 178962 vom 30. September 1905. (Patentbl. 1907, 28, 460.) — Das Verfahren benutzt die Eigenschaft der gesteigerten Flüchtigkeit des Nikotins in der Luftleere. Die Anwendung der Luftleere gestattet eine vollkommene Entziehung des Nikotins und vermeidet die bei den gebräuchlichen Verfahren (wie Auslaugen und Erwärmen) üblichen, die Qualität des Tabaks schädigenden Einwirkungen. Infolgedessen kann auch das zarte und empfindliche Deckblatt der Zigarren entnikotinisiert werden, das bei anderen Verfahren unbehandelt bleibt,

um Struktur und Farbe nicht zu zerstören. Bei vorliegendem Verfahren wird das Nikotin zuerst in bekannter Weise durch Alkalien aus seinen Verbindungen freigemacht. Darauf wird der Tabak unter Berücksichtigung seines Nikotingehaltes und des angestrebten Entnikotinisierungsgrades eventuell bis zur Nikotinfreiheit kürzere oder längere Zeit ohne Wärmezufuhr in einem luftleeren Raum belassen.

Franz Fritzsche & Co. in Hamburg: Verfahren zur Aromatisierung von Tabak, Zigarren, Zigaretten u.s.w. D.R.P. 178963 vom 15. Juni 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 460.) — Das Verfahren besteht darin, daß man rohen, fertigen und verarbeiteten Tabaken jeder Art Methyleugenol, Methylisoeugenol oder deren Homologe zusetzt. Beispielsweise wird 1 kg Tabak mit 1—2 g Methyleugenol, welches man vorher im gleichen Gewicht 70 %-igem Alkohol oder mehr gelöst hatte, möglichst gleichmäßig bestäubt. Die homologen Äther werden angewendet, wo Variationen des Aromas erwünscht sind. Die mit den genannten Äthern versehenen Tabake, Zigarren, Zigaretten u.s.w. haben, ohne den Eindruck einer künstlichen Parfümierung zu machen, ein gehobenes, den Qualitätstabaken homogenes Aroma und rauchen sich leichter mit angenehmerem Aroma, verbessertem Brennen und daher auch mit weißerer Asche. *A. Oelker.*

Konservierungsmittel.

Cecil H. Cribb und **F. W. F. Arnaud:** Einfaches Verfahren zur annähernden Bestimmung von Borsäure. (Analyst 1906, **31**, 147—150.) — Das Verfahren beruht auf der bekannten Farbenreaktion der Borsäure mit Curcuma; es beansprucht keine Genauigkeit, ist aber schnell und mit wenig Material ausführbar. Nach der Mitteilung von Cassal und Gerraus (Brit. Food. Journ. 1902, 210) erhöht ein Zusatz von Oxalsäure die Empfindlichkeit des Curcumapapiers. Von verschiedenen Stoffen, die Verff. durchprobierten, wird dieser Zweck am besten mit Weinsäure erreicht. Das empfindliche Papier wird in der Weise hergestellt, daß je zwei Gewichtsteile Curcuma und Weinsäure mit 100 Teilen heißen Alkohols (80 %) bis zur vollständigen Lösung der letzteren digeriert werden, und mit dieser Flüssigkeit dickes Filtrierpapier getränkt und dann im Dunkeln zum Trocknen aufgehängt wird. Solches Papier gibt mit Borsäure eine kräftige Rosafärbung, die selbst noch in Verdünnungen von 2,5 zu 100000 Teilen erkennbar ist. Das Papier soll möglichst frisch bereitet sein, hält sich aber im Dunkeln bis zu einem Monat reaktionskräftig. Bei Borax ist das Papier nicht brauchbar; ein Zusatz von 2 %-iger Salzsäure zur prüfenden Substanz erhöht seine Empfindlichkeit. Das Papier muß beim Versuche langsam, unter 60° C, und am besten im Dunkeln getrocknet werden. Zur Untersuchung von Milch auf Borsäure nimmt man etwa 5 ccm oder noch weniger, mischt mit 1 ccm N.-Alkali, dampft ein und verascht. Zu der Asche, die nicht weiß zu sein braucht, gibt man 1 ccm N.-Säure und füllt mit 2 %-iger Salzsäure zu 5, 10, 20 oder 30 ccm auf, je nach dem Ausfall der Vorprobe. Dann taucht man in diese Lösung einen 2 Zoll langen und 1/2 Zoll breiten Streifen von dem Weinsäure-Curcumapapier ein; wenn dieses nach dem Trocknen rosa erscheint, verdünnt man weiter, bis zu dem Punkte, wo keine Färbung mehr auftritt. Den Empfindlichkeitsgrad des Papiers kann man an einem Parallelversuche mit Milch, der eine bekannte Menge 1 %-ige Borsäurelösung zugesetzt wurde, feststellen. Bei Butter und Rahm verfährt man ganz analog. Die Asche von 1 g Butter, die 0,5 % Borsäure enthält, kann bis zum Verschwinden der Reaktion auf 1000 ccm, die von 1 g Rahm, welcher 0,25 % Borsäure enthält, auf 500 ccm verdünnt werden. Wenn also eine Probe eine größere Verdünnung verträgt, so muß mehr als 0,5 % bezw. 0,25 % Borsäure vorhanden sein.
C. A. Neufeld.

R. J. Manning und **W. R. Lang:** Die Bestimmung der Borsäure allein und bei Gegenwart von Phosphorsäure. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 397—398.) — Das Verfahren beruht auf der Trennung der Borsäure als Trimethylester und ihre gewichtsanalytische Bestimmung als Baryumsalz. Zur Prüfung des Verfahrens wurde etwa 1 g Borax vorsichtig mit 20—30 ccm konzentrierter

Schwefelsäure vermischt; hierzu wurden 350 ccm Methylalkohol gegeben, und aus einer Retorte 1½ Stunde lang bei 65—70° destilliert. Das Destillat wird mit einer konzentrierten Chlorbaryumlösung versetzt und mit ½ N.-Lauge und Phenolphtalein genau neutralisiert. Das ausgeschiedene Baryumborat wird durch ein tariertes Filter filtriert, mit Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet. — Zur volumetrischen Bestimmung wird das Destillat zu 1 Liter aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird mit ⅓ seines Volumens Glycerin versetzt und mit Natronlauge und Phenolphtalein titriert. — Zur direkten volumetrischen Bestimmung der Borsäure in Gegenwart von Phosphaten und Sulfaten versetzt man die Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure, bis sie gegen Methylorange sauer reagiert, wobei freie Phosphor- und Borsäure frei gemacht werden. Jetzt gibt man $^1/_{10}$ N.-Natronlauge hinzu, bis die Lösung gegen Methylorange neutralisiert ist, wodurch die Bildung von Mononatriumphosphat indiziert wird. Ein weiterer Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion gegen Phenolphtalein zeigt die Bildung des Dinatriumphosphates an. Da die Borsäure in wässeriger Lösung durch Alkali nicht auf einmal neutralisiert wird, setzt man jetzt Glycerin hinzu und titriert zu Ende. Das Verfahren gibt befriedigende Resultate; die Verff. wollen es zur Bestimmung von Borsäure in Nahrungsmitteln anwenden. *C. A. Neufeld.*

C. Reichard: Eine neue Specialreaktion des borsauren Natriums. (Pharm. Ztg. 1906, **51**, 298.) — Verf. hat in dem α-Nitroso-β-Naphthol ein Reagens zum Nachweis von Borax gefunden, mit dem dieses Reagens eine hellgrüne Färbung gibt. Diese Reaktion tritt nur mit dem Borax ($Na_2B_4O_7 . 10H_2O$), nicht mit freier Borsäure oder anderen Boraten ein. Freie Säuren sowie Ammoniak dürfen nicht vorhanden sein. Zum Nachweis vermischt man die Substanz mit dem Reagens und versetzt mit kaltem Wasser. *J. Hasenbäumer.*

A. G. Woodman und **H. P. Talbot:** Die Ätzprobe für kleine Mengen von Fluoriden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 1437—1443.) — Verff. fanden, daß die Ätzprobe zum qualitativen Nachweis kleiner Mengen von Fluoriden ungemein empfindlich und zuverlässig ist, wenn sie in richtiger Weise angestellt wird. Sie empfehlen folgendes Verfahren: 150 ccm der zu prüfenden Flüssigkeiten versetzt man mit 10 ccm Kaliumsulfat (33 g im Liter), erhitzt zum Sieden und setzt während des Siedens aus einer Bürette oder Pipette langsam 10 ccm einer 10%-igen Baryumacetatlösung zu. Nach kurzem Sieden läßt man den Niederschlag absitzen, wozu die Lösung am besten über Nacht steht. Die klare Flüssigkeit wird dann dekantiert, der Niederschlag aufs Filter gebracht, gewaschen und im Platintiegel geglüht. Währenddessen hat man eine kleine Platte von klarem Glase ohne Kratzer tüchtig gereinigt und auf einer Seite mit einem Überzug eines Gemisches von gleichen Teilen Paraffin und Carnaubawachs versehen; in diesen zeichnet man mit einem spitzen Instrument ein kleines Kreuzchen ein, ohne dabei jedoch das Glas zu ritzen; bei mehreren Proben wähle man immer Kreuzchen von der gleichen Größe. Auf der nicht überzogenen Seite merkt man die Lage und Größe des Kreuzes mit einem Diamant an. Der Niederschlag im Tiegel wird jetzt mit 2—3 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und am oberen Rande vorsichtig schnell mit einer kleinen Flamme erwärmt. Die Glasscheibe wird dann schnell auf den warmen Tiegel gedrückt, so daß das Kreuz in dessen Mitte zu liegen kommt. Der Tiegel wird dabei so fest in das Wachs eingedrückt, daß er nach dem Erkalten fest an der Platte sitzt. Man setzt hierauf den Tiegel in eine durchlochte Asbestplatte und sorgt für eine ständige Kühlung der Glasplatte, während der Tiegel am Boden mittels einer kleinen Flamme eine Stunde lang erhitzt wird. Darnach wird die Platte abgenommen, die Wachsschicht mit einem nicht ritzenden Putzpulver entfernt und das Glas im reflektierten Licht auf Ätzung untersucht. Der Nachweis gilt nur als erbracht, wenn das Kreuz von beiden Seiten der Platte sichtbar ist. Als Kühlvorrichtung dient am besten ein Stückchen Glas-

rohr von der Weite des Tiegels, welches man mit Hilfe einer dünnen Kautschukplatte auf der Glasscheibe befestigt; das Glasrohr steht mit einem Kühler in Verbindung und ist mit ständig zu- und abfließendem Wasser angefüllt. Dieses Verfahren liefert überraschende Ergebnisse; so wurde eine deutliche Ätzung erhalten von 150 ccm einer Fluoridlösung 1 : 10 000 000, bei sorgfältiger Arbeit kann man sogar noch mit einer Lösung 1 : 50 000 000 eine erkennbare Reaktion erhalten, d. h. eine solche, die auf beiden Seiten ohne Anhauchen der Glasplatte sichtbar ist. Es ist notwendig, die letztere vor der Prüfung mit nicht ritzendem Putzpulver abzureiben, da Schwefelsäure allein schon einen Fleck gibt, der aber durch Putzpulver entfernt wird. Die Erhitzung wird zweckmäßig eine Stunde lang fortgesetzt. Die Empfindlichkeit der Ätzprobe steigt mit der Erhitzungstemperatur, eine Erscheinung, die man zur annähernden quantitativen Bestimmung des Fluorgehaltes verwenden kann, indem man vergleichende Versuche unter gleichen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen vornimmt.

C. A. Neufeld.

G. Lebbin: Ameisensäure als Konservierungsmittel. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1009—1011.) — Vom Verf. mit Ameisensäure angestellte Konservierungsversuche an Fruchtsäften, Brot, Marmelade, frischen Früchten, Küchenpräparaten, Fleisch, sämtlich mit Schimmel oder Fäulnisstoffen geimpft, führen ihn zu folgenden Schlüssen (die einzelnen Versuchsergebnisse werden nicht mitgeteilt): Allzu geringe Konzentrationen konnten fast regelmäßig nach mehr oder weniger kurzer Zeit das Verderben nicht aufhalten. Es zeigte sich aber, daß ein Zusatz von 0,15 % Ameisensäure (wasserfrei) regelmäßig ausreichte, alle damit versetzten Nahrungsmittel in guten Zustande zu erhalten. In zahlreichen Fällen war eine Zugabe von 0,10 % genügend, die bei Zitronensaft und Kirschsaft unzureichend war. Aus den in Gemeinschaft mit Kallmann an Kaninchen angestellten Vergiftungsversuchen ergab sich, daß sich bei fortgesetztem Gebrauch und Verabreichung erheblicher Gaben mit der Zeit eine beträchtliche Schädigung der Nieren herausbildet, die jedoch durch Essigsäure ebenso hervorgerufen und deshalb nichts anderes als eine allgemeine Säurewirkung ist. Der 2 bis 4 Wochen lang fortgesetzte Genuß von täglich 0,5 g Ameisensäure in Limonade hat beim Verf. und 3 anderen Personen weder Beschwerden noch das Auftreten von Eiweiß im Harn verursacht. *G. Sonntag.*

G. Bonamartini: Untersuchungen über die Trennung der Salicylsäure vom Saccharin in Nahrungsmitteln. (Rev. intern. falsific. 1906, **19**, 39—43.) — Verf. hat festgestellt, daß das von Freyer (Chem.-Ztg. 1896, **20**, 820) angegebene Verfahren der Salicylsäurebestimmung mittels Broms keine sicheren Ergebnisse liefern kann, weil dabei kein einheitliches Reaktionsprodukt entsteht, sondern Gemische von Tetra- und Tri- und unter Umständen von Mono- und Dibromsalicylsäure. Dagegen können diese in Wasser völlig unlöslichen Verbindungen dazu dienen, die Salicylsäure vom Saccharin zu trennen. Aus wässeriger Lösung wird die Salicylsäure durch Brom im Überschuß ausgefällt, aus dem Filtrat das Brom durch Erwärmen vertrieben, mit Schwefelsäure angesäuert und das Saccharin mittels Äther-Petroläthers ausgeschüttelt. Um in Getränken oder anderen Nahrungsmitteln Saccharin neben Salicylsäure nachzuweisen, prüft man zunächst, ob die wässerigen Auszüge für sich allein mit Brom Fällungen geben. Ist dies der Fall, so werden sie nach dem Ansäuern mit dem Äthergemisch ausgeschüttelt, der Auszug wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser gelöst, Brom zugesetzt und das Filtrat auf Saccharin geprüft. Enthalten die zu untersuchenden Flüssigkeiten ätherische Öle oder aromatische Stoffe, so können diese vorher durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Auszüge mit dem Äthergemisch entfernt werden. *G. Sonntag.*

F. Ruß und **B. Larsen**: Zur Kenntnis der quantitativen Bestimmung von Formaldehyd. (Mitteil. d. Technol. Gewerbe-Mus. Wien 1906, **16**, 85—89;

Chem. Zentrbl. 1906, II, 363.) — Nach dem jodometrischen Verfahren von Romijn und nach der Ammoniakmethode von Legler wurden mit wachsender Verdünnung steigende Werte erhalten, und zwar mit der Jodmethode höhere als mit der Ammoniakmethode; bei Konzentrationen über 0,8 % ist eine erhebliche Verschiedenheit der Ergebnisse nicht mehr wahrzunehmen. Auch bei der Orchard'schen Silbermethode fand ein Anwachsen der Aldehydwerte statt, jedoch in geringerem Masse. Bei der Vergleichung des jodometrischen und Ammoniakverfahrens mit der Sulfitmethode Lemme's an reinem Aldehyd fanden die Verff. die gefundenen Werte von der Konzentration unabhängig, nur muß bei der Sulfitmethode durch einen blinden Versuch ermittelt werden, wieviel ccm 1/10 N.-Salzsäure nötig sind, um die nicht gebundene Sulfitmenge in einer auf das gleiche Volumen wie die eigentliche Probe verdünnten Lösung zu neutralisieren; diese Menge ist abzuziehen. Zusätze von Methylalkohol oder Aceton, den hauptsächlichsten Verunreinigungen des Handelsaldehyds, lieferten nach der Jodmethode zu hohe Werte; mit steigender Verdünnung nahmen diese hohen Aldehydwerte jedoch wieder ab. Eine Erklärung für die auffallenden Ergebnisse bei Handelsaldehyd läßt sich also dadurch nicht geben. Zur Prüfung auf Reinheit empfiehlt es sich jedoch, auch einige Bestimmungen unter 0,5 % vorzunehmen. *G. Sonntag.*

Gebrauchsgegenstände.

Papier und Gespinstfasern.

K. B. Lehmann: Vergleichende Untersuchungen über die hygienischen und technischen Eigenschaften glatter weißer Leinwand und Baumwollgewebe. (Arch. Hyg. 1907, **60**, 191—260.) — Die Flachsfaser besteht aus längeren, glatteren, sehr englumigen, die Baumwolle aus rauheren, kürzeren Fasern von etwas weiterem Lumen. Leinengewebe sind luftärmer (Luftgehalt 44 %) als Baumwollgewebe (54 %) und deshalb bei gleichem Volumen etwa 17 % schwerer. Leinengewebe sind starrer und wenig biegsam; sie behalten deshalb ihre Form viel besser als gleichdicke Baumwollgewebe. Entsprechend der größeren Starrheit bleiben appreturfreie Leinenkleider beim Tragen länger ansehnlich als Baumwollkleider. Um Baumwollstoffen gleiche Starrheit zu geben wie Leinengeweben ist eine erhebliche Appreturmenge notwendig, wodurch aber die Luftdurchlässigkeit in unerwünschter Weise vermindert wird. Die neuen weißen Leinen- und Baumwollstoffe sind meist appretiert, aber in sehr verschiedenem Maße. In den untersuchten Proben schwankt die „Appretur" (Gewichtsverlust bei 16—24-stündigem Kochen) der Leinenstoffe zwischen 1,2—3 %, bei Baumwollstoffen zwischen 3,1—12,9 %. Die Entfernung der Appretur gelingt durch dreistündiges Kochen oder zweimaliges Waschen nur unvollständig; erst dreimaliges Waschen, oder sicherer 16—24-stündiges Kochen mit stündlich gewechseltem Wasser entfernt die Appretur annähernd vollständig. Das Eingehen der Leinenstoffe beim Kochen betrug 6,9 %, das der Baumwollstoffe 2,9 %, oder es verhielt sich das Eingehen von Leinwand zu Baumwolle wie 100 : 42. Bezüglich der Zerreißfestigkeit war das Verhältnis von Leinen zu Baumwolle wie 100 : 60 bei gleicher Stoffdicke. Durch Verschimmeln wird die Leinenfaser stärker angegriffen als die Baumwollfaser; das Verhältnis Leinen zu Baumwolle ist wie 100 : 80. Auch Chlorwasser und Natronlauge greifen Leinwand etwas stärker an als Baumwolle. Die Abnutzbarkeit der Leinwand verhält sich zu der der Baumwolle bei kurzer Beanspruchung wie 100 : 129, bei längerer Beanspruchung wie 100 : 213. Die Luftdurchlässigkeit der appreturfreien Leinenstoffe ist im Durchschnitt um 50 % größer als die der appreturfreien Baumwollstoffe; da die Baumwollgewebe viel stärker appretiert werden, so ist das Verhältnis der appreturhaltigen Stoffe oft noch ungünstiger. Durch Benetzung werden dicht gewebte Leinen- und Baumwollstoffe in annähernd gleicher Weise luftundurchlässig gemacht; sie werden erst bei einem Druck von 32—36 cm Wasser wieder luftdurchgängig. Die Wasser-

dampfaufnahme ist bei Leinen und Baumwolle annähernd gleich (24,3—25,5 bezw. 23,2—22,9 %). Bezüglich der Aufnahme flüssigen Wassers sind Leinen und Baumwolle ebenfalls nicht merklich verschieden; das gleiche gilt für die Aufnahme von Ammoniak. Die Glätte oft gewaschener Leinwand ist rund 30 % größer als die der Baumwolle. Der größeren Rauhigkeit der Baumwolle entspricht ein viel besseres Haften von Schmutz auf ihrer Oberfläche; das Verhältnis ist etwa wie 1 : 3. Aus diesem Grunde ist die Bakterienaufnahme durch die menschliche Haut durch Baumwolle größer als durch Leinwand und zwar im Verhältnis 100 : 182. Der Preis gleicher Gewichte appreturfreier Leinen- und Baumwollgewebe verhält sich etwa wie 180 : 100 der gleicher Raummengen wie 190—220 : 100; dieser Unterschied erscheint bei der größeren Festigkeit, Glätte und Luftdurchlässigkeit und der geringeren Appreturbedürftigkeit und Abnutzbarkeit der Leinwand berechtigt. *C. Mai.*

O. Steiger: Zur Chargenbestimmung auf schwarzgefärbter Seide. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 329.) — Das von Steiger und Grünberg angegebene, auf der Bestimmung des Stickstoffes im Fibroin der Seide beruhende Verfahren zur Chargenbestimmung wurde von Gnehm und Blumer dahin abgeändert, daß bei der quantitativen Chargenbestimmung 1 %-ige Salzsäure zur Anwendung kommt. Verf. wendet dagegen Salzsäure von 0,2—0,25 % an, womit stets richtige Ergebnisse erhalten wurden. *C. Mai.*

M. Leidesdorf: Über Kunstseide. Österr. Chem.-Ztg. 1907, **10**, 146 bis 149.) — Während man nur auf Naturseiden mit Jodlösung (0,19 g Jod, 1,5 g Jodkalium, 100 ccm Wasser) eine Gelbfärbung erhält, werden Nitrocelluloseseiden damit blau bis schwarzblau und die übrigen Kunstseiden rot oder violett gefärbt. Man kann auch Erzeugnisse aus Nitrocellulose von den übrigen Cellulosen unterscheiden, wenn man Diphenylamin mit der zu prüfenden Kunstseide zusammenbringt, einige Tropfen Schwefelsäure darauf tropfen läßt und gelinde erwärmt. Während Nitrocelluloseseide sofort stark blau wird, geben die natürlichen Seiden und die anderen Kunstseiden eine braune Färbung und gehen erst allmählich in Lösung. In Kalilauge löst sich Naturseide vollständig unter Gelbfärbung, während Kunstseiden davon nur vorübergehend, selten dauernd gelb gefärbt werden; die Faser bleibt aber unangegriffen und auch ihre Festigkeit leidet nicht. *C. Mai.*

Th. E. Thorpe: Notiz über die Anwendung der elektrolytischen Methode für die Bestimmung von Arsen in Tapeten, Stoffen etc. (Proc. Chem. Soc. 1906, **22**, 73.) — Bekannte Mengen des zu prüfenden Materials, in der Regel 2 g, werden mit Kalkwasser befeuchtet, mit gebrannter Magnesia vermischt, getrocknet und geglüht. Die erhaltene Asche wird sodann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die Lösung nach Zusatz von 1 g Kaliummetabisulfit gekocht und auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Je nach der vermuteten Menge Arsen unterwirft man nun die ganze Flüssigkeit oder nur einen aliquoten Teil derselben in dem bereits früher beschriebenen elektrolytischen Apparat (vergl. Trans. 1903, **83**, 974) der Elektrolyse. Der hierbei erhaltene Niederschlag von arseniger Säure wird sodann mit solchen Niederschlägen verglichen, welche genau in derselben Weise nach Zusatz von bekannten Mengen Arsenik (0,005—0,0125 mg) zu arsenfreien Materialien erhalten wurden. Dies geschieht in derselben Weise, wie bei der bereits früher beschriebenen Methode zur Prüfung von Braumaterialien auf Arsen. Eine einzige Veraschung genügt für verschiedene Prüfungen des verdächtigen Materials. — Die oben angegebenen Mengen Kalkwasser und Magnesia sind, wie experimentell festgestellt wurde, genügend, um in 2 g Substanz enthaltene Arsenmengen von 0,0025—5 mg aufzunehmen. — Viele Proben im Handel befindlicher wollener Materialen enthalten ziemlich bedeutende Mengen Arsen, was wahrscheinlich auf die weitverbreitete Verwendung arsenhaltiger Bäder zum Waschen der Schafe zurückzuführen ist. *A. Oelker.*

Lehner: Die Kunstseide. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1581—1585.)

W. **Massot**: Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1905. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 737—748.)

W. **Massot**. Fortschritte auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1906. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 437—444 und 484—490.)

Literatur.

Wilhelm Kalmann, Professor und Fachvorstand an der K. K. Staatsgewerbeschule in Bielitz: Kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung von Rohstoffen und Produkten der landwirtschaftlichen Gewerbe und der Fettindustrie. 2. Auflage. Gr. 8°, X und 153 Seiten. Mit 3 Abbildungen im Text. Leipzig und Wien 1906. Franz Deuticke. Preis 4 M. — Das Buch behandelt die Analyse folgender Stoffe: Wasser, Brennmaterialien, Rauchgase, Zuckerrübe, Säfte, Füllmassen und Sirupe, Rohzucker, Melasse und Osmosewässer, Scheideschlamm und Saccharate, Knochenkohle, Saturationsgas, Stärkemehlhaltige Rohmaterialien, Malz, Bier, Wein, Spiritusmaischen, Sprit und Liköre, Milch, Futtermittel, Düngemittel, Fette, Seifen, Mineralöle. Aus dieser Übersicht ist erkenntlich, daß, wie das ja allerdings nach dem geringen Umfang des Buches erklärlich ist, eine vollständige Behandlung sämtlicher für die landwirtschaftlichen Gewerbe in Betracht kommenden Rohstoffe und Erzeugnisse nicht gegeben ist; so fehlt beispielsweise die Bodenanalyse vollständig. Auch in den einzelnen Kapiteln zeigen sich stellenweise erhebliche Lücken, indem bekannte und beliebte Methoden nicht berücksichtigt sind. So ist z. B. als Verfahren zur Fettbestimmung in Milch nur die gewichtsanalytische Methode unter Verwendung von Quarzsand und die Gerbersche Methode angegeben; bei der Rohfaserbestimmung ist nur die Holdefleiß'sche Methode beschrieben, andere Verfahren, wie z. B. dasjenige von König, welches sich zunehmender Beliebtheit erfreut, fehlen. Außer solchen Lücken, deren sich noch eine ganze Anzahl aufführen ließen, finden sich auch Unrichtigkeiten. So heißt es z. B. auf S. 6: „Die vorübergehende Härte (des Wassers) ist der gebundenen Kohlensäure äquivalent", was doch für an Alkalicarbonaten reiche Wässer nicht zutrifft. Zur „Präparierung eines Kesselspeisewassers" sollen Zusätze von Kalkwasser und Ätznatron (aus Soda und Kalk herzustellen), bezw. Ätznatron allein, bezw. Ätznatron und Soda gemacht werden! Die Befolgung dieser Vorschläge könnte in der Praxis leicht zu beträchtlichen Unzuträglichkeiten führen. Auch die Beispiele von Unrichtigkeiten ließen sich leicht vervielfachen. Einzelne Kapitel, wie die Untersuchung der Zuckerrüben und des Weines sind speziell österreichischen Verhältnissen angepaßt und daher für den deutschen Chemiker nicht in allen Teilen ohne weiteres verwendbar. Bei der genügenden Anzahl von guten und zuverlässigen Werken größeren und kleineren Umfanges, welche wir für die Analyse landwirtschaftlicher Rohstoffe und Erzeugnisse besitzen, dürfte es fraglich sein, ob das vorliegende Buch wesentliche Vorteile zu bieten imstande ist. *A. Scholl.*

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht über die Tätigkeit der städtischen Untersuchungs-Anstalt für Nahrungs- und Genußmittel in Nürnberg im Jahre 1906. Erstattet von dem Vorstande der Anstalt Oberinspektor **H. Schlegel**. Nürnberg 1907. Gr. 8°. 54 S. — Die Zahl der untersuchten Proben betrug 9368, von denen 8688 durch die Anstalt selbst entnommen und 38 von Gerichten, 543 vom Stadtmagistrat, 10 von sonstigen Behörden und 89 von Privaten eingesandt worden waren. Es wurden u. a. untersucht: 7 Fleisch, 14 Wurst, 6679 Milch, 26 Käse, 1444 Speisefette und Öle, 58 Mehl, Back- und Teigwaren, 73 Gewürze, 5 Essig, 11 Zuckerwaren, 16 Fruchtsäfte u.s.w., 10 Gemüse, Fruchtdauerwaren, 19 Honig, 10 Branntwein, 146 Wasser, 103 Brauselimonaden, Mineralwasser u.s.w., 84 Bier, 74 Weine, 2 Kaffee, 33 Kakaowaren, 319 Gebrauchsgegenstände, 11 Konservierungsmittel, 19 Geheimmittel, 122 Abwasser, 61 Technische Gegenstände u.s.w. Wurst: Eine Thüringer Streichwurst enthielt eine Farbbase, die sich erst bei Zutritt der Luft rötete. Milch: Bei 279 Stallproben lagen die Durchschnittszahlen für Fett bei 3,66, Trockensubstanz 12,88%, spez. Gewicht 1,0322. Die Verfälschungen zeigen keine Abnahme; es macht sich immer mehr die Erscheinung bemerkbar, daß sich unter der von Sammelmolkereien gelieferten Milch Verfälschungen finden. — Butter und Butterschmalz: Grund zur Beanstandung war hoher Wassergehalt und Beimengung von Fremdfett. — Schweinefett: Beanstandung erfolgte wegen Beimengung von Rindsfett. — Fruchtsäfte: Citronensaft war mit Konservierungsmitteln und Phosphorsäure versetzt. — Hülsenfrüchte: Ge-

schälte Erbsen waren künstlich gefärbt. — Obstkonserven: Kalifornische Aprikosen enthielten 68 mg Schwefeldioxyd in 100 g. — Brauselimonaden: 3 Proben enthielten Saponin. — Kakaowaren: 1 Schokolade enthielt Mehl, eine andere Kakaoschalen. Von 15 Kakaopulvern enthielten 6 Proben 14,51—19,76 %, 8 Proben 22,38—24,98 % und 1 Probe 31,64 % Fett. — Gebrauchsgegenstände: Rote, gelbe nnd grüne Pastellstifte erwiesen sich als stark bleihaltig. Abziehbilder waren sämtlich mit Bleiweiß gedeckt. Puppengeschirr enthielt 25—34 % Blei. — Auf die zahlreichen Einzelheiten des Berichtes sei besonders hingewiesen. *C. Mai.*

Bericht der chemischen Untersuchungen der Butter-Kontrollstation Gelderland-Overijssel zu Deventer über das Dienstjahr 1906. Von **Dr. A. G. Breen**, Direktor des chemischen Laboratoriums der Butter-Kontrollstation Gelderland-Overijssel. 63 S. 8°. — Die Zahl der Butterproben, bei denen Reichert-Wollny-Zahl und Refraktometeranzeige bestimmt wurden, betrug 2795. Die Ergebnisse sind tabellarisch, sowie in mehreren Kurven dargestellt. Letztere sind teilweise in Farben ausgeführt, aus denen die Untersuchungsergebnisse für einzelne Molkereien ersichtlich sind. Die Bestimmungen der flüchtigen Säuren hatten ungefähr das gleiche Ergebnis, wie im Vorjahre. Mit Ausnahme der Monate März bis Ende Juli wurden bei einigen Molkereien Reichert-Meißl'sche Zahlen unter 25 gefunden. Die niedrigste war 23 im Januar; die höchste 32,3 im Mai. Die Refraktometerzahlen weisen ebenfalls ungefähr den gleichen Verlauf auf, wie im Vorjahre. Auf Wassergehalt wurden 1529 Proben gesalzener und 844 Proben ungesalzener Butter untersucht. Bei ersteren lagen die mittleren Werte zwischen 13,7—14,8 und bei letzteren zwischen 14,9—16,2 %. Die Zahl der von dem Laboratorium überwachten Molkereien betrug 106; die von diesen erzeugte Buttermenge 6500000 kg. *C. Mai.*

Bericht pro 1906 über die Tätigkeit des bakteriologisch-chemischen Laboratoriums von Dr. J. Thomann in Bern (zugleich Laboratorium für die städtischen Trinkwasseruntersuchungen). (Separatabdruck aus der Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharmac. 1907, No. 9. 4 S. 8°.) — Es wurden 604 Proben untersucht, und zwar u. a. 447 Wasser, 6 Milch, 8 Wein und Spirituosen, 13 Kakaowaren, 1 Brot u.s.w. — Kakao: Einige Proben enthielten größere Mengen Schalen. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Dritter allgemeiner Milchwirtschafts-Kongreß im Haag-Scheveningen vom 15. bis 20. September 1907. Nach dem vor kurzem ausgegebenen offiziellen Programm dieses vom Niederländischen nationalen Milchwirtschaftsverbande des Milchwirtschaftlichen Weltverbandes veranstalteten Kongresses werden unter anderen folgende Frage behandelt: Abteilung I. Gesetzgebung und Verordnungen. 1. Einheitliche Vorschriften für die chemische Untersuchung der Milch, der Butter und des Käses; 2. Einheitliche Vorschriften für die Kontrolle der Milch und der Nebenerzeugnisse der Butterbereitung an den Herstellungsstätten und auf den Marktplätzen; 3. Butterüberwachung; 4. Käseüberwachung; 5. Die Überwachung der Molkereien: Von wem soll sie ausgeübt werden und worauf soll sie sich beziehen? — Abteilung II. Gesundheitspflege. 1. Welchen Anforderungen soll der Milchverkauf im Kleinhandel und im Großhandel genügen? 2. Welche Anforderungen sollen gestellt werden einerseits an gewöhnliche gute Marktmilch, andererseits an gute Vorzugsmilch (Milch für Säuglinge, Kranke u.s.w.)? 3. Über die Milchpasteurisierung in den Molkereien und über die Bedingungen, welchen die pasteurisierte Magermilch bei Rückgabe an die Genossenschaftsmitglieder genügen soll; 4. Über die Sterilisierung der Milch behufs einer längeren Haltbarmachung; 5. Milchküchen; 6. Stallhygiene bezüglich der Milcherzeugung; 7. Über die Schädlichkeit der Milch von Kühen, bei denen Tuberkulin sich wirksam erwiesen hat. Abteilung III. Industrie. 1. Über Reinerreger für die Butter- und für die Käsefabrikation; 2. Über die Ursachen der abwechselnden Wassermengen in der Butter; 3. Über die Ergebnisse, welche durch Anwendung verschiedener Behandlungsweisen in der Verbesserung der Kuhbutter erzielt wurden. — Gelegentlich des Kongresses finden zahlreiche Ausflüge statt. Anmeldungen für die Teilnahme sind an den Hauptgeschäftsführer Dr. A. J. Swaving-den Haag, Lange Voorhout 88, zu richten.

Schluß der Redaktion am 12. August 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 5. 1. September 1907. 14. Band.

Über den Barytwert bei Butterfett und seine Anwendbarkeit.

Von

E. Avé-Lallemant.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygienischen Institut Leipzig.

Die herrschende Unsicherheit auf dem Gebiete der Untersuchung und Begutachtung des Butterfettes hat im Laufe des letzten Jahrzehntes eine Reihe von teils mustergültigen Verfahren hervorgebracht, welche einerseits zur Vertiefung und zum Ausbau unserer Kenntnisse von der Zusammensetzung des Butterfettes, sowie der als Ersatz- bezw. Fälschungsmittel dienenden Fette und Fettgemische wesentlich beitrugen, andererseits aber auch bei der Abhängigkeit der Zusammensetzung des Butterfettes von allen möglichen Faktoren die ganze Schwierigkeit, in jedem Einzelfalle ein klares Bild zu bekommen, ans Licht brachten.

Überblickt man die Reihe der vorgeschlagenen Verfahren, so findet man, daß sie zur Trennung der Fettsäuregruppen voneinander bezw. zum Zweck des Herausschälens der einen dieser Gruppen, der niederstmolekularen, sich fast durchweg des Weges der Destillation bedienen. Und trotzdem wir wissen, daß eine auch nur annähernd exakte Trennung einzelner Fettsäuregruppen mit Hilfe der Destillation nicht möglich ist, zählen die auf diesem Prinzip beruhenden Verfahren zu unseren besten und erfolgreichsten.

Der andere Weg einer Trennung der Fettsäuren, durch Salzbildung und Scheidung der entstandenen Salzgemische voneinander, hat sich einen festen Platz in der analytischen Praxis bisher nicht verschaffen können, obwohl die Bedingungen hier zum mindesten nicht ungünstiger liegen, vielmehr die lange schon geschätzte Verseifungszahl nach Köttstorfer gewisse Erfolge in weiterer Verfolgung desselben Weges zu verheißen schien.

Zwar besitzen wir bereits in dem Farnsteiner'schen Verfahren zur Trennung der ungesättigten Fettsäuren von den gesättigten, sowie in dem von Partheil und Ferié zur Scheidung der Fettsäuregruppen mit Hilfe ihrer Lithiumsalze Wege, um einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung der Fette zu erlangen; indessen haben diese Verfahren ihrer Umständlichkeit wegen noch nicht die gebührende Würdigung finden können, so daß auch die Erfahrungen als Ergebnisse der Anwendung nur recht spärlich zu fließen scheinen.

Als weiterer Versuch in derselben Richtung ist das ältere Verfahren von König und Hart[1]) anzusehen, welches bekanntlich die Barytsalze der Fettsäuren zu ihrer Trennung verwendet. Bei der Analyse der in der Königlichen Untersuchungsanstalt Leipzig eingehenden Butter, mit deren Untersuchung und Begutachtung ich bereits

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1891, 30, 292.

seit Jahren betraut bin, habe ich neben den vorgeschlagenen neueren Untersuchungsverfahren auch dieses Barytverfahren angewendet, weil mir die mitgeteilten Ergebnisse ermutigend erschienen. Nach diesem Verfahren werden bekanntlich 5 g Fett mit 60 ccm Alkohol und 40 ccm einer heiß gesättigten Ätzbarytlösung 3—3½ Stunden am Rückflußkühler verseift, das zur Marke von 300 ccm aufgefüllte Reaktionsgemisch filtriert, in 250 ccm Filtrat der überschüssige Ätzbaryt durch Kohlensäure entfernt, fast bis zur Trockne eingedampft, mit warmem Wasser aufgenommen und zu 250 ccm Gesamtvolum ergänzt. In 200 ccm Filtrat wird dann schließlich das Baryum bestimmt. Die gefundene Barytmenge in Milligrammen, auf 5 g Fett berechnet, stellt die Barytzahl nach König und Hart dar.

Obwohl das Verfahren eine nicht unwesentliche Vereinfachung und Verbesserung durch Kreis und Baldin[1]) erfahren hat, durch welche eine Reihe von Fehlerquellen ausgeschaltet wurden, so blieb es doch noch immer wenig handlich und Laves[2]) bezeichnet als die Hauptfehlerquellen die teilweise Löslichkeit der hochmolekularen Barytseifen, welche den Ausfall der Barytzahl von der Menge des angewendeten Fettes abhängig macht, sowie die Schwierigkeit, den Abdampfrückstand in der Schale so weit aufzuschließen, daß die vorhandenen löslichen Barytseifen quantitativ in Lösung übergeführt werden. Ich selbst habe die Erfahrung gemacht, daß es nur äußerst schwierig möglich ist, mit heißer Ätzbarytlösung eine vollständige Verseifung zu erzielen, weil die kompakt und krustenartig sich abscheidenden festen Barytseifen wechselnde Mengen Fett mechanisch mit niederreißen und so der Verseifung entziehen.

Andererseits erscheint aber das Prinzip des Verfahrens so beachtenswert, daß ich es für gerechtfertigt hielt, zu versuchen, ob nicht auf anderem Wege günstigere Ergebnisse zu erreichen wären. Ich ging von folgender Erwägung aus: Wenn eine neutralisierte, heiße, wässerige Kaliseifenlösung mit einer überschüssigen, aber bekannten Menge eines neutralen Baryumsalzes versetzt wird, so werden nur diejenigen Fettsäuren niedergeschlagen werden, deren Baryumsalze in Wasser unlöslich beziehungsweise schwerlöslich sind. Durch Restbestimmung des in Lösung gebliebenen Baryumoxyds und Subtraktion desselben von der zur Fällung verwendeten Gesamtbaryumoxydmenge mußte diejenige Baryumoxydmenge gefunden werden, welche an die Fettsäuren zu unlöslicher Barytseife sich gebunden hatte. Die Köttstorfer'sche Verseifungszahl ergibt nach Umrechnung auf Baryumoxyd die Gesamtmenge des von 1 g Fett gebundenen Baryumoxyds. Durch Subtraktion des in den unlöslichen Barytseifen enthaltenen, natürlich ebenfalls auf 1 g Fett umgerechneten Baryumoxyds von dieser Gesamtmenge mußte sich diejenige Menge Baryumoxyd ergeben, welche unter den Bedingungen des Versuches an die in 1 g Fett vorhandenen, lösliche Barytsalze liefernden Fettsäuren sich binden lassen. Ich will der Kürze halber den in Form von unlöslichen beziehungsweise schwerlöslichen Barytseifen gebundenen Baryt im folgenden stets kurz als „unlöslichen Barytwert" bezeichnen im Gegensatz zum „löslichen Barytwert".

Nach einer größeren Reihe von Versuchen bin ich zu folgender Arbeitsweise gelangt, welche gleichmäßige, im Rahmen der Versuchsfehler übereinstimmende Ergebnisse liefert und bisher bei Ausmittelung von Fälschungen in einer Reihe zweifelhafter Fälle gute Dienste geleistet hat:

[1]) Schweizer. Wochenschrift f. Chem. und Pharm. 1892, 30, 189; Zeitschr. analyt. Chem. 1895, 34, 474.

[2]) Archiv d. Pharmacie 1893, 231, 356.

1,9—2,0 g Fett werden in einem leichten Wägegläschen genau abgewogen und nit 25 ccm alkoholischer ungefähr 1/2 N.-Kalilauge (Köttstorfer'sche Lauge) genau nter den Vorsichtsmaßregeln der Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungsahl eine halbe Stunde lang am Steigrohr verseift. Die noch warme Seifenlösung rird mit 3—4 Tropfen 2%-iger Phenolphthaleinlösung versetzt und mit alkoholischer ıngefähr 1/2 N.-Salzsäure genau neutralisiert. Nun setzt man in ein siedendes Vasserbad und entfernt den Alkohol durch Einblasen von Luft möglichst volltändig. Zur festen Seife gibt man etwa 10 ccm Wasser und bläst wiederum unter Erhitzen im Wasserbade Luft ein, bis die Seife fest zu werden beginnt, um auch die etzten Reste von Alkohol nach Möglichkeit zu entfernen. Nunmehr löst man in usgekochtem, siedendem Wasser und spült die durch Dissoziation rot gewordene Lösung in einen 250 ccm-Maßkolben quantitativ über. Das Volumen der Seifenösung soll jetzt etwa 150—180 ccm betragen. Man setzt den Maßkolben etwa Minuten auf das siedende Wasserbad, um sicher zu sein, daß die Lösung genügend eiß bleibt, und läßt dann unter gelindem Umschwenken des Kolbens aus einer Pipette mit Auslaufmarke 50 ccm einer etwa 1/5 N.-Baryumchloridlösung (25 g $BaCl_2$ + $2H_2O$ zu 1000 ccm) von genau 15° (Thermometerkontrolle) einfließen, deren Gehalt zuvor genau bestimmt wurde. Darauf setzt man den Kolben noch etwa 5 Minuten auf ein siedendes Wasserbad, bis die festen, unlöslichen Barytseifen sintern ınd sich zusammenballen. Man läßt auf Zimmertemperatur erkalten, füllt genau zur Marke auf, filtriert nach gründlicher Durchmischung 200 ccm der wasserhellen, gegen Lakmus und Phenolphthalein neutralen Lösung durch ein dichtes, trockenes Filter in inen Maßkolben, indem man die zuerst ablaufenden Anteile zwei- bis dreimal zurückgießt, jedesmal kräftig durchschüttelt und dann erst endgültig auffängt. In diesen 200 ccm Filtrat bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Baryum als Sulfat.

Die Berechnung gestaltet sich nun folgendermaßen:

1. Man addiert zur gefundenen Menge Baryumsulfat 1/4 ihres Gewichtes hinzu und reduziert so auf die ganze Menge des angewendeten Fettes.

2. Man rechnet die so gefundene Menge Baryumsulfat auf Baryumoxyd um.

3. Man subtrahiert die gefundene Menge Baryumoxyd, in Milligrammen ausgedrückt, von der zugesetzten Gesamtmenge Baryumoxyd in Milligrammen und erhält so die von der angewendeten Fettmenge unlöslich gebundene Baryumoxydmenge.

4. Man dividiert den nach 3 erhaltenen Wert durch die angewendete Fettmenge und erfährt so die durch 1 g Fett unlöslich abgeschiedene Baryumoxydmenge, den sog. „unlöslichen Barytwert“ (Zahl „b“ der Tabellen).

5. Man rechnet die Verseifungszahl nach Köttstorfer auf Baryumoxyd um (Zahl a der Tabellen).

6. Man subtrahiert den nach 4 erhaltenen Wert von dem nach 5 erhaltenen (a—b) und erhält so die durch 1 g Fett löslich gebundene Menge Baryumoxyd in Milligrammen, den sog. „löslichen Barytwert“ (Zahl c der Tabellen).

In den folgenden Tabellen gebe ich in Tabelle I eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von 50 reinen Butterfetten, welche sich ihrer Einlieferung und Untersuchung nach ziemlich gleichmäßig über das Jahr 1904 und einen Teil des Jahres 1905 erstrecken und zumeist landwirtschaftlichen Betrieben Sachsens, zum Teil auch anderen Gegenden Deutschlands entstammen. In Tabelle II schließen sich daran eine Anzahl Fette und Öle, welche zur Margarinefabrikation und auch zur Butterfälschung Verwendung zu finden pflegen, sowie einige Margarinesorten des

Handels, zum Teil mit mehr oder weniger bedeutenden Kokosfettzusätzen. Tabelle III gibt endlich einige teils selbst gemischte, teils als gefälscht beanstandete Butterfette. Die drei ersten Spalten der Tabellen enthalten zur Orientierung die üblichen Zahlen und zwar Refraktometerzahl, Reichert-Meißl'sche Zahl und Köttstorfer'sche Verseifungszahl. Hierauf folgen in drei weiteren Spalten die unter Zugrundelegung des vorstehend geschilderten Verfahrens erhaltenen Werte. Die letzte Spalte der Tabellen gibt das Verhältnis b—(200 + c).

Der Wert dieser Differenz kommt zustande als eine Funktion der quantitativen Verhältnisse der im Fett enthaltenen Fettsäuren mit löslichen und solcher mit unlöslichen Barytsalzen in Verbindung mit ihrer Molekulargröße. Er wird bei Butterfett infolge seines relativ geringen Gehaltes an hochmolekularen Fettsäuren mit unlöslichen Barytsalzen und wegen seines relativ reichlichen Gehaltes an niedrigmolekularen Fettsäuren mit löslichen Barytsalzen bei weitem niedriger sein müssen, wie bei derjenigen Fettgruppe, bei welcher sich die Quantitätsverhältnisse beider Fettsäuregruppen umgekehrt verhalten. Nach meinen Erfahrungen wird er bei Butterfett stets negativ, bleibt bei allen anderen Fetten aber stets stark positiv. Mischt man Butter mit Fetten der Schweinefett-Talg-Gruppe, so wird schon bei einem Gehalt von 10 % Fremdfett der Wert dieser Differenz fast stets positiv.

Eine gewisse Mittelstellung nimmt das Cocosfett ein, welches der Butter bezüglich der quantitativen Verhältnisse beider Fettsäuregruppen näher steht. Dagegen differiert das mittlere Molekulargewicht eben dieser Gruppen in den beiden Fetten nicht unwesentlich in der Weise, daß es beim Cocosfett infolge dessen hohen Gehaltes an Laurin und Myristin zu einer starken Erniedrigung des Molekulargewichtes für die unlösliche Barytsalze liefernden Fettsäuren kommt, während das Molekulargewicht der lösliche Barytsalze bildenden Fettsäuren, hier vornehmlich Capronsäure neben Capryl- und Caprinsäure, sich entsprechend erhöht. Wir finden daher beim Palmin einen bei weitem höheren Barytwert für die erstere Fettsäuregruppe (b unlöslich), einen wenig niedrigeren für die andere Gruppe (c löslich). Die Differenz b—(200 + c) wird aber auch beim Cocosfett noch sehr reichlich positiv.

Die Aufstellung einer als Differenz bezeichneten Verhältniszahl ist ja nichts Neues. Sie hat zunächst etwas Willkürliches, und hat um so berechtigter Gegner finden müssen, als man aus Mangel an vergleichbaren Werten zwei nicht vergleichbare Werte in Beziehung zueinander zu setzen versucht hat, nämlich einen rein empirischen, konventionellen, die Reichert-Meißl'sche Zahl, und einen exakten, die Köttstorfer'sche Verseifungszahl. Erst in dieser neuen Beleuchtung erscheinen die gegen die „Differenz" erhobenen Einwände unberechtigt.

Tabelle I.

Reine Butterfette.

No.	Refraktometerzahl bei 40°	Reichert-Meißl'sche Zahl	Köttstorfer'sche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett insgesamt a	unlöslich b	löslich c	Differenz b – (200 + c)
1	42,9	29,9	229,1	313,0	253,0	60,0	—7,0
2	44,2	28,5	223,8	305,8	248,4	57,4	—9,0
3	42,8	27,2	228,8	312,5	254,5	58,0	—3,5
4	42,7	29,4	230,6	315,0	251,7	63,3	—11,6
5	41,8	30,9	233,9	319,6	253,3	66,3	—13,0

No.	Refraktometerzahl bei 40°	Reichert-Meißl'sche Zahl	Köttstorfer'sche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett insgesamt a	unlöslich b	löslich c	Differenz b — (200 + c)
6	43,7	27,5	225,5	308,0	249,0	59,0	—10,0
7	42,4	31,0	229,3	313,2	253,4	59,8	— 6,4
8	42,6	29,8	229,6	313,6	254,3	59,3	— 5,0
9	42,7	28,9	228,3	311,9	248,8	63,1	—14,3
10	43,7	27,1	222,9	304,5	251,5	53,0	— 1,5
11	42,7	27,8	227,5	310,8	254,0	56,8	— 2,8
12	42,8	30,6	227,8	311,2	252,2	59,0	— 6,8
13	43,2	32,0	229,6	313,6	249,2	64,4	—15,2
14	42,4	29,4	228,6	312,3	254,8	57,5	— 2,7
15	42,1	30,2	230,7	315,1	251,6	63,5	—11,9
16	42,9	30,0	229,5	313,5	249,0	64,5	—15,5
17	42,5	31,2	231,0	315,6	248,5	67,6	—19,1
18	42,2	30,7	229,9	314,0	249,8	64,2	—14,4
19	43,2	27,9	226,2	309,3	250,9	58,4	— 7,5
20	43,1	29,5	228,9	312,9	251,1	61,8	—10,7
21	42,6	31,8	228,5	312,2	248,2	68,0	—19,8
22	42,3	26,8	230,7	315,1	252,8	62,3	— 9,5
23	42,7	29,3	228,7	312,4	249,5	62,9	—13,4
24	42,2	30,4	230,5	314,8	250,3	64,5	—14,2
25	44,2	25,1	224,5	306,6	250,9	55,7	— 4,8
26	44,1	25,8	224,7	307,0	251,1	55,9	— 4,8
27	43,1	30,7	227,4	310,7	247,2	63,5	—16,3
28	43,2	28,2	229,7	313,8	252,9	65,9	—13,0
29	43,0	27,7	229,3	313,2	253,2	60,0	— 6,8
30	42,7	30,2	229,6	313,6	247,4	66,2	—18,8
31	42,6	28,2	229,2	313,1	253,4	59,7	— 6,3
32	43,1	28,0	227,6	310,9	252,0	58,9	— 6,9
33	43,0	30,7	228,3	311,9	248,5	63,4	—14,9
34	43,1	30,4	228,5	312,1	248,9	63,2	—14,3
35	43,7	29,5	228,4	312,0	249,4	62,6	—13,2
36	44,4	26,0	224,0	306,0	251,5	54,5	— 3,2
37	43,3	29,8	227,4	310,6	248,2	62,4	—14,2
38	43,6	28,9	225,7	308,3	247,9	60,4	—12,5
39	44,7	25,6	221,5	302,5	249,2	53,3	— 4,1
40	44,5	26,3	222,4	303,9	249,1	54,8	— 5,7
41	44,0	27,8	224,9	307,2	249,5	57,7	— 8,2
42	43,8	29,7	226,1	308,9	249,5	59,4	— 9,9
43	43,5	28,0	223,3	305,0	251,0	54,0	— 3,0
44	43,7	27,4	225,7	308,4	251,3	57,1	— 5,8
45	43,6	26,9	224,2	306,3	250,4	55,9	— 5,5
46	44,1	28,9	225,7	308,3	249,5	58,8	— 9,3
47	44,8	26,4	222,3	303,7	249,1	54,6	— 5,5
48	45,0	25,8	221,1	302,0	249,8	52,2	— 2,4
49	44,0	24,6	220,3	300,9	250,1	50,8	—0,17
50[1])	40,8	32,3	241,1	329,6	252,9	76,7	—23,8
Höchst	45,0	32,3	241,1	329,6	254,8	76,7	—23,8
Niedrigst	40,8	24,6	220,3	300,9	247,4	50,8	— 0,7
Mittel	43,2	28,7	227,4	310,7	250,7	60,3	— 9,6

[1]) Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren 248,5; Polenske'sche Zahl 4,78.

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, bewegt sich der unlösliche Barytwert nur innerhalb der engen Grenzen von 248—254, was nicht Wunder nehmen kann, wenn man sich der nur wenig variablen Menge der unlöslichen Fettsäuren erinnert, wie sie die Hehner'sche Zahl ausdrückt. Die Differenzen in den Molekulargewichten der in Frage kommenden Fettsäuren, welche den anderen Faktor für die Höhe des unlöslichen Barytwertes abgeben, kommen nur in sehr untergeordnetem Maße zur Geltung, einmal, weil sie an sich nur eine Spannweite von etwa 14 Einheiten haben, wenn man als ihre Grenzen die Zahlen 256 und 270 annimmt, und dann, weil mit dem Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren erfahrungsgemäß meist auch ihre Menge im Butterfett steigt und fällt, so daß zwischen den Wirkungen beider Faktoren eine Kompensation bis zu einem gewissen Grade zustande kommt, als deren Folge das Bindungsvermögen für die Base annähernd dasselbe bleibt. Der lösliche Barytwert dagegen ist stark variabel und zwar, wie vorauszusehen war, viel stärker variabel, wie der Wert der Reichert-Meißl'schen Zahl, weil für ihn die Säuren bis zu 10 Kohlenstoffatomen in Frage kommen. Abgesehen von dem Fett unter Nr. 50, welches sehr stark anormal ist, bewegt er sich etwa zwischen 50 und 68. Als Folge dieser Verhältnisse ist auch die Differenz b—(200 + c) stark variabel und geht im extremsten Falle sogar bis auf —23,8 herauf.

Tabelle II.

Andere Speisefette und Öle.

No.	Bezeichnung des Fettes	Refraktometerzahl bei 40°	Reichert-Meißl-sche Zahl	Köttstorfersche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett			Differenz b — (200 + c)
					insgesamt a	unlöslich b	löslich c	
1	Sesamöl	—	—	186,8	255,2	251,9	3,3	+48,6
2	Arachisöl	—	—	187,9	256,7	255,0	1,7	+53,3
3	Cottonöl	—	—	192,9	263,5	256,9	6,6	+50,3
4	Mohnöl	—	—	191,9	262,3	254,2	8,1	+46,1
5	Cocosfett	35,1	9,6	258,6	353,3	299,2	54,1	+45,1
6	„	35,3	9,2	257,2	351,8	297,7	54,1	+43,6
7	„	34,8	9,0	259,7	354,1	296,5	57,6	+38,9
8	Schweinefett	50,6	—	194,3	265,5	257,4	7,6	+50,3
9	„	50,7	—	195,0	266,4	257,5	8,9	+48,6
10	„	51,0	—	194,1	265,0	257,2	7,8	+49,4
11	„	48,5	—	195,9	267,6	259,2	8,4	+49,8
12	„	50,2	0,6	195,8	267,7	257,3	10,4	+46,9
13	Rindstalg	46,6	—	197,9	270,3	264,1	6,2	+57,9
14	Sogenanntes Pflanzenfett des Handels	35,1	7,6	257,9	352,4	297,4	55,0	+42,4
15	Sogenanntes Pflanzenfett des Handels	39,6	8,2	242,5	322,3	285,2	37,1	+48,1
16	Sogenanntes Pflanzenfett des Handels	43,9	6,0	233,3	318,9	279,3	39,6	+39,7
17	Margarine „Butella"	39,1	7,4	243,7	332,3	288,9	44,0	+44,9
18	Margarine	44,6	6,5	233,5	319,0	277,7	41,3	+36,4
19	„	51,2	1,9	193,5	264,3	254,9	9,4	+45,5
20	„	51,3	1,9	193,0	263,7	255,0	8,7	+46,3
21	„	51,9	—	192,7	263,3	254,5	8,8	+45,7
22	„	51,5	—	193,5	264,3	255,5	8,8	+46,7

Bei den Fetten der Schweinefett-Talg-Gruppe sowie bei den meisten Pflanzenölen finden wir hier den unlöslichen Barytwert als Folge ihres höheren Gehaltes an

hochmolekularen Fettsäuren demjenigen der Butter gegenüber erhöht; doch ist diese Erhöhung keine wesentliche, sondern sie beträgt nur 7—14 mg, da mit der grösseren Menge der Fettsäuren auch ein höheres Molekulargewicht derselben Hand in Hand geht. Beim Cocosfett dagegen zeigt sich der unlösliche Barytwert infolge des reichen Gehaltes dieses Fettes an relativ niedrigmolekularen Fettsäuren mit unlöslichen bezw. sehr schwerlöslichen Barytsalzen beträchtlich erhöht und zwar um 46—50 mg. Diejenigen Öle, welche besonders reich an höchstmolekularen Fettsäuren sind, wie Sesamöl und Arachisöl, zeigen daher auffallend niedrige unlösliche Barytwerte, Verhältnisse, welche auch in der relativ niedrigen Verseifungszahl eben dieser Fette ihren Ausdruck finden. Der lösliche Barytwert ist bei den Fetten der Schweinefett-Talg-Gruppe und den Pflanzenölen sehr gering. Er schwankt bei ihnen etwa zwischen 2—10 mg. Daß er nicht gleich Null, oder wenigstens nahezu gleich Null wird, liegt an der nicht vollkommenen Unlöslichkeit der hochmolekularen Barytseifen. Bis zu welchem Grade dieser Umstand sich geltend macht, werde ich weiter unten nachzuweisen suchen.

Tabelle III.

Gemische von Butterfetten mit Fremdfetten.

No.	Art der Fette	Refraktometerzahl bei 40°	Reichert-Meißl-sche Zahl	Köttstorfer-sche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett: insgesamt a	unlöslich b	löslich c	Differenz b — (200 + c)
1	Butterfett No. 1 (Tab. I) + 10% Schweinefett	43,8	26,3	224,5	306,7	254,6	52,1	+2,5
2	Butterfett No. 7 (Tab. I) + 10% Cocosfett No. 6 (Tab. II)	41,8	28,8	232,9	318,2	259,2	59,0	+0,2
3	Butterfett No. 7 (Tab. I) + 10% Schweinefett No. 10 (Tab. II)	43,4	28,4	226,0	308,7	255,5	53,2	+2,3
4	Butterfett No. 7 (Tab. I) + 10% Cocosfett No. 6 (Tab. II) + 10% Schweinefett No. 10 (Tab. II)	42,4	26,0	228,2	311,7	258,2	53,5	+4,7
5	Butterfett No. 32 (Tab. I) + 10% Cocosfett + 10% Rindstalg No. 13 (Tab. II)	42,8	23,4	227,7	311,0	257,2	53,8	+3,4
6	Butterfett[1]), wegen Margarinezusatzes beanstandet	45,0	23,8	220,2	301,0	253,0	48,0	+5,0
7	Butterfett[2]), wegen Palmfettzusatzes beanstandet	41,6	21,7	234,6	320,5	263,5	57,0	+6,5
8	Butterfett, als verfälscht beanstandet	43,7	24,9	223,4	305,2	255,6	49,6	+6,0
9		43,4	23,3	223,1	304,8	257,2	47,6	+9,6
10		42,6	24,1	226,4	309,3	257,4	51,9	+5,5

[1]) Sesamöl-Reaktion positiv.

[2]) Jodzahl 30,58; Polenske'sche Zahl 5,40.

Die unter No. 1—5 aufgeführten, selbst hergestellten Mischungen von Butterfett mit Schweinefett, Cocosfett, Cocosfett + Schweinefett und Cocosfett + Talg in Mengenverhältnissen, wie sie für die Praxis in Frage kommen dürften, zeigen, zumal wenn man ihre analytischen Zahlen mit denjenigen ihrer Komponenten vergleicht, den Einfluß des Fremdfettes auf das Butterfett. Bei Zusatz aller drei Gruppen von Fälschungsmitteln, auch von Gemischen aus Schweinefett mit Cocosfett, erhöht sich der unlösliche Barytwert. Dieser Zuwachs kann bei Schweinefett- und Talgzusatz (No. 1 und 3 der Tabelle III) nach dem oben Ausgeführten naturgemäß nicht beträchtlich sein. Er wird um so größer sein, je größer die Differenz zwischen dem Barytwert des Butterfettes und des zur Fälschung benutzten Fremdfettes ist. Der lösliche Barytwert vermindert sich bei Schweinefettzusatz stark, da der Gesamtbarytbedarf gleichfalls sinkt. Die Differenz b—(200 + c) endlich fällt stark ab und ist in den vorliegenden Fällen schon stark positiv geworden. Cocosfettzusatz (No. 2 der Tabelle) hat den unlöslichen Barytwert stark erhöht und den löslichen Barytwert um ein Weniges erniedrigt. Die Differenz b—(200 + c) ist auch hier schon positiv geworden. Gemische aus Cocosfett und Schweinefett oder Cocosfett und Talg (No. 4 und 5 der Tabelle) erhöhen den unlöslichen Barytwert stark und drücken den löslichen meist stark herab, sodaß die Differenz b—(200 + c) auch hier bald positiv wird. Die fünf letzten Nummern der Tabelle III zeigen die Ergebnisse von Butterfetten, welche als gefälscht beanstandet wurden und, zum Teil nach freimütigem Geständnis ihrer Verfertiger, zu Bestrafungen geführt haben.

Trotz der im ganzen bisher nicht ungünstigen Untersuchungsergebnisse verhehle ich mir nicht, daß der Nachweis von Fälschungen in besonders raffinierten Fällen große Schwierigkeiten haben kann, da eine Butter mit hohem löslichem Barytwert und stark negativer Differenz selbst bei 20% Fremdfettzusatz noch keine positive Differenz aufzuweisen braucht. Nur der sachverständige Vergleich aller analytischen Zahlen wird da einigen Aufschluß geben können.

Ich habe mir aus einem reinen Butterfett von den erwähnten Eigenschaften Mischungen mit dem Kunstspeisefett No. 16 der Tabelle II hergestellt und lasse die Untersuchungsergebnisse hier folgen:

Art der Fette	Refraktometerzahl bei 40°	Reichert-Meißl'sche Zahl	Köttstorfer'sche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett			Differenz b — (200 + c)
				insgesamt a	unlöslich b	löslich c	
Reines Butterfett	42,4	28,2	230,1	314,6	250,2	64,4	—14,2
Kunstspeisefett No. 16 (Tab. II) .	43,9	6,0	233,3	318,9	279,3	39,6	—39,3
Butterfett + 10% Kunstspeisefett	42,6	26,1	230,4	315,1	253,8	61,3	— 7,5
Butterfett + 20% Kunstspeisefett	43,1	24,0	230,6	315,3	256,4	58,9	— 2,5

Gegen die 10% Fremdfett enthaltende Mischung wird man kaum mehr als den Einwand starker Abnormität erheben können, vorausgesetzt, daß nicht doch noch vielleicht das Phytosterinacetat-Verfahren nach Bömer Aufschluß gegeben hätte. Dagegen würde die 20% Fremdfett enthaltende Mischung entschieden als gefälscht anzusprechen sein wegen des klar obwaltenden Mißverhältnisses aller Zahlen, insbesondere des ganz abnorm hohen unlöslichen Barytwertes wegen, welcher einem Gehalt von mehr als 10% Palmfett entspricht.

Es wäre nun noch kurz die Frage zu streifen, wie sich stark ranzige Fette, wie sie wohl ab und zu einmal zur Untersuchung kommen, verhalten. Ich habe vier derartige Fette zu untersuchen Gelegenheit gehabt mit dem Ergebnis, daß sie ganz abnorme Werte liefern und daher so weitgehend verändert sein müssen, daß sie sich nach der gewohnten Norm nicht beurteilen lassen. Starke Ranzigkeit mit stechendem Fettsäuregeruch erhöht die Reichert-Meißl'sche Zahl mäßig, die Köttstorfer'sche Verseifungszahl sehr bedeutend. Der unlösliche Barytwert (b) wird stark, bis auf 230 mg und weniger herabgedrückt, während sich der lösliche (c) natürlich entsprechend erhöht, die Differenz also ausnehmend bis auf 50 und mehr negativ in die Höhe schnellt.

Aus den Ergebnissen meiner bisherigen Versuche möchte ich für die Butteruntersuchung die folgenden Schlüsse ziehen:

1. Ein weder ranzig noch talgig verändertes Butterfett ergibt nach dem vorstehenden Verfahren einen „unlöslichen Barytwert" von 247—251 (Zahl b der Tabellen). Infolge besonderer Fütterungsverhältnisse kann dieser Wert auf 253—254 steigen.
2. Der „lösliche Barytwert" (Zahl c der Tabellen) liegt beim Butterfett zwischen 50 und 65.
3. Die Differenz b—(200 + c) ist bei unverfälschtem Butterfett stets negativ.
4. Butterfett mit einem unlöslichen Barytwert (b) von über 254 oder einem löslichen Barytwert von unter 50 ist stets hochgradig verdächtig.
5. Ein Butterfett mit einer wesentlichen (über +1) positiven Differenz b—(200 + c) ist als verfälscht anzusprechen. Meistens werden sich bei positiver Differenz auch abnorme Barytwerte nach 4. ergeben.
6. Cocosfettzusatz verrät sich durch starke Erhöhung des unlöslichen Barytwertes (b), welcher auf je 10% Zusatz um ungefähr 4,5—5,0 mg steigt.
7. Auch kombinierte Fälschungen mit Cocosfett und Talg oder ähnlichen Mischungen können schon bei Zusätzen von 10—15% in den meisten Fällen mit Sicherheit erkannt werden.
8. Stark ranziges Butterfett sowie Butterschmalz, welches einer starken Erhitzung ausgesetzt war, schließen eine Beurteilung nach dem angegebenen Verfahren aus.

Es kann befremden, daß ich bei meinen Versuchen die Hydrolyse der wässerigen Seifenlösung gar nicht in Beachtung zog. Ich hätte die Hydrolyse nur durch reichlichen Alkoholzusatz ausschalten können, hätte dann aber so hochgradige Löslichkeitsänderungen der Barytseifen mit in Kauf nehmen müssen, daß die Ergebnisse stark darunter gelitten hätten. Es kam daher darauf an, zu untersuchen, welchen Einfluß die Hydrolyse der wässerigen Kaliseifenlösungen von der verwendeten Konzentration auf die Fällung hat. Zu dem Zweck bereitete ich mir eine mit ungefähr $^1/_8$ N.-Salpetersäure neutralisierte Seifenlösung derselben Konzentration, wie ich sie in den Versuchen verwendete, teilte dieselbe in zwei Teile, deren einen ich mit 0,05 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge versetzte, und fällte beide Lösungen mit überschüssiger Silbernitratlösung in der Wärme. Der Silberniederschlag der mit Kalihydrat versetzten Lösung erschien sehr deutlich grau gefärbt infolge Silberoxydabscheidung und dunkelte schnell nach, während bei der in normaler Weise bereiteten Lösung ein rein weißer Niederschlag entstand, welcher sich mehrere Tage lang unverändert hielt. Ich wiederholte denselben Versuch in quantitativer Weise, indem ich genau wie eingangs geschildert verfuhr, nur daß

ich die Neutralisation der alkalischen alkoholischen Seifenlösung mit wässeriger ungefähr $^1/_2$ N.-Salpetersäure bewirkte, die Fällung mit etwa $^1/_5$ N.-Silbernitratlösung vollzog und das Restsilber in 100 ccm des Filtrats mit Rhodanlösung in salpetersaurer Lösung zurücktitrierte. Ich wählte für den Versuch Fette der Schweinefett-Talg-Gruppe, weil diese ausschließlich solche Fettsäuren enthalten, deren Silbersalze wasserunlöslich sind, und ich daher erwarten durfte, diejenige Silbermenge niedergeschlagen zu finden, welche der Köttstorfer'schen Verseifungszahl dieser Fette entspricht. Eine wesentliche Differenz nach der negativen Seite hin hätte auf Beeinflussung durch die Hydrolyse schließen lassen. Die Ergebnisse waren folgende:

	Unlösliches Silber mg für 1 g Fett	=	Kaliumhydroxyd mg für 1 g Fett	Verseifungszahl nach Köttstorfer
Schweinefett	379,05		197,1	195,2
Kakaofett	376,68		195,8	194,6

Es sind also die gesamten Fettsäuren zur Ausfällung gekommen. Die Differenzen zwischen den nach der Verseifungszahl zu erwartenden und den gefundenen Werten fallen in den Rahmen der Versuchsfehler. Bei der vorliegenden Versuchsanordnung wird also eine nennenswerte Beeinflussung der Ergebnisse durch die Hydrolyse der Kaliseifenlösung nicht in Frage kommen. Wohl aber spricht bei der Fällung mit Baryumsalzen die Löslichkeit der hochmolekularen Baryumseifen mit, welche den Barytwert in gewissen Grenzen von der Konzentration der Seifenlösung, also der angewendeten Fettmenge und auch von dem Gehalt der Lösung an anderen Salzen abhängig erscheinen läßt. So ergab z. B. dasselbe Butterfett

bei Verwendung von 1,3692 g Fett den unlöslichen Barytwert 246,1
„ „ „ 1,9207 g „ „ „ „ 249,5.

Da bei Anwendung von 1,9—2 g Fett die angewendete Kalilauge tunlichst ausgenutzt wird, ein Mehr an Fett also auch eine Vermehrung der Verseifungslauge notwendig gemacht hätte, so entschloß ich mich endgültig zu der vorstehend angegebenen Versuchsanordnung; doch drängte sich jetzt von selbst die Frage auf, wie weit die erhaltenen Werte als exakte anzusehen waren. Übermäßig hohen Erwartungen durfte ich mich nach den vorliegenden Erfahrungen über die Eigenschaften der höher molekularen Fettsäuren und ihrer Salze nicht hingeben; doch erforderte die Vollständigkeit und ein Bedürfnis nach Klarheit ein Eingehen auf diese Frage.

Farnsteiner[1]) hat durch Reduktion der Reichert-Meißl'schen Zahl auf 1 g Fett, Berechnung des derselben entsprechenden Kaliumhydroxydwertes und Subtraktion desselben von der Köttstorfer'schen Verseifungszahl die Werte 191 bis 205 mg Kaliumhydroxyd entsprechend 261,1—280,3 mg Baryumoxyd gefunden; doch müssen diese Zahlen notwendig zu hoch sein, da je nach dem Gehalt des Butterfettes an schwerflüchtigen, aber lösliche Barytsalze bildenden Fettsäuren mehr oder weniger derselben sich der Bestimmung entzieht, auch die Reichert-Meißl'sche Zahl nur 87—88 % aller vorhandenen flüchtigen Fettsäuren im Destillat liefert.

Wenn man aber berücksichtigt, daß die für den unlöslichen Barytwert zu erwartende Zahl nur von zwei Faktoren abhängig ist, nämlich im direkten Sinn von der Menge des in Frage kommenden Fettsäureanteils, für welchen wir in der Hehner'schen Zahl (H) ein längst bekanntes Maß besitzen, im umgekehrten Sinne

---

[1]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 61.

von dem Molekulargewicht (M_0) dieser Fettsäuren, wozu dann als Konstante nur noch das Äquivalentgewicht des Baryumoxydes für einbasische Fettsäuren mit 76,7 kommt, so erhält man die Formel:

$$b = \frac{0{,}01\,H \times 76{,}7}{M_0}$$

Setzt man für H die Werte 85—88, für M_0 257—268 ein, so berechnen sich für b die Werte 262,6—243,2, welche mit den analytisch gefundenen genügend übereinstimmen.

Um den Versuch sprechen zu lassen, habe ich aus einem Schweinefett, einem Kokosfett und einem Butterfett die unlöslichen Baryumsalze der in diesen Fetten enthaltenen Säuren durch Fällung und Auswaschen mit kaltem Wasser an der Wasserstrahlpumpe dargestellt. Die so erhaltenen Baryumsalze wurden mit überschüssiger verdünnter Salzsäure unter gelindem Erwärmen im Scheidetrichter zerlegt, bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion mit warmem Wasser ausgewaschen, in Äther gelöst, die ätherische Lösung noch dreimal mit Wasser gewaschen und mit trockenem Natriumsulfat entwässert; nachdem die Fettsäuren vom Äther durch Abdunsten befreit waren, wurden sie bei 88—90° zwei Stunden lang getrocknet und ihre Verseifungszahl genau nach dem Köttstorfer'schen Verfahren bestimmt. Bei quantitativer Ausfällung mußte der der Verseifungszahl entsprechende Barytwert voll unlöslich gefunden werden. Die Ergebnisse waren folgende:

Art des Fettes	Kaliumhydroxyd gefunden mg	Entsprechend Baryumoxyd mg	Unlösliches Baryumoxyd gefunden mg	Demnach lösliches Baryumoxyd mg	Also in °/o der Gesamtmenge ungelöst geblieben
Butterfett . . .	213,8	292,3	278,3	14,0	4,79 °/o
Schweinefett . .	205,6	281,1	267,7	13,4	4,77 „
Cocosfett . . .	257,7	352,3	333,5	18,8	5,34 „

Es sind mithin in den ausgeschiedenen und rein gewaschenen Fettsäuren rund 4,8 °/o, beim Palmfett 5,3 °/o der berechneten Gesamtmenge zu wenig gefunden worden. Diese Differenz kommt auf Kosten der teilweisen Löslichkeit der hochmolekularen fettsauren Baryumsalze. Niedrigmolekulare Fettsäuren bezw. ihre Baryumsalze können hier nicht wohl mechanisch zurückgehalten sein, weil das an solchen reiche Butterfett dieselbe Differenz zeigt, wie das davon freie Schweinefett.

Ein weiterer Beweis dafür, daß das Verfahren in der vorliegenden Form zu etwa 96 °/o exakt arbeitet, ergibt sich aus folgenden Versuchen und Überlegungen. Wenn man von einem Fett die Verseifungszahl nach Köttstorfer (K), den unverseifbaren Rest (U), das Molekulargewicht der unlösliche Baryumsalze bildenden Fettsäuren (M_0), den unlöslichen Barytwert für 1 g Fett (b), den löslichen Barytwert (c) und die Gesamtsumme aller vorhandenen Fettsäuren (S) kennt, so lassen sich aus diesen Werten berechnen:

1. Die Menge der in der Gewichtseinheit vorhandenen, unlösliche Baryumsalze bildenden Fettsäuren (s_0), nachdem ihr Molekulargewicht und ihr Barytwert bekannt sind:

$$s_0 = \frac{M_0 \times b}{76{,}7} : 1000$$

2. Da die Gesamtsumme aller Fettsäuren bekannt ist,

$$S = 1 - (K \times 0{,}0002258 + U),$$

so ist die Menge der in der Gewichtseinheit des Fettes vorhandenen, lösliche Baryumsalze bildenden Fettsäuren

$$s_1 = S - s_0.$$

3. Das Molekulargewicht der lösliche Baryumsalze bildenden Fettsäuren (M_1) beträgt, da ihre Menge sowie ihr Barytwert bekannt sind,

$$M_1 = \frac{s_1 \times 76{,}7}{c} \times 1000$$

Ich habe diese Bestimmungen und Berechnungen für einige Butterfette, ein Schweinefett und ein Kokosfett durchgeführt und will die Ergebnisse je eines Vertreters dieser drei Hauptfettgruppen hier wiedergeben. Die Bestimmung der zur Berechnung nötigen Bekannten ist in der allgemein üblichen Weise erfolgt, nämlich die Bestimmung des Molekulargewichts der unlösliche Baryumsalze bildenden Fettsäuren durch Verseifung der aus den Baryumsalzen abgeschiedenen und in der oben angegebenen Weise gereinigten Fettsäuren nach Art der Bestimmung der Verseifungszahl nach der Siedemethode und die Bestimmung des Unverseifbaren nach Allen und Thomson. Die Ergebnisse waren folgende:

	Butterfett	Schweinefett	Cocosfett
Köttstorfer'sche Verseifungszahl (K)	233,5	195,8	259,7
Gesamt-Fettsäuren (S)	0,9437	0,9536	0,9414 g
Molekulargewicht der Säuren mit unlöslichen Baryumsalzen (M_0)	258,0	272,9	215,2
Barytwerte: unlösliche (b)	251,7	257,3	296,5
Barytwerte: lösliche (c)	67,5	10,4	57,6
Demnach sind vorhanden in 1 g Fett:			
Säuren mit unlöslichen Baryumsalzen (s_0)	0,8466 g	0,9155 g	0,8318 g
Säuren mit löslichen Baryumsalzen (s_1)	0,0971 „	0,0381 „	0,1095 „
Es beträgt demnach: Das Molekulargewicht der Säuren mit löslichen Baryumsalzen (M_1)	110,3	281,1	145,8

Besonders interessant sind die Ergebnisse beim Schweinefett, da es infolge des Fehlens der niedrigmolekularen, flüchtigen Fettsäuren mit Hilfe der an der Stelle der Säuren mit löslichen Baryumsalzen und ihrer Molekulargewichte auftretenden Werte klare Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus im oben erwähnten Sinne gestattet. Es zeigt sich hier, daß 0,0381 g Fettsäuren auf 1 g des Fettes = 3,81 % in Lösung geblieben sind, welche das Molekulargewicht 281,1 aufweisen, daß also geringe Mengen grade der höchstmolekularen Säuren, sehr wahrscheinlich eines Gemisches aus Ölsäure Stearinsäure und wohl auch etwas Palmitinsäure, sich der Ausfällung entzogen haben. Dementsprechend weisen auch die an gleicher Stelle gefundenen Werte bei Butter und Cocosfett Erhöhungen auf.

Ich habe im Vorstehenden versucht, durch quantitative Messung beider Fettsäuregruppen und rationelle Abschätzung der gewonnenen Werte gegeneinander ein Bild über die Zusammensetzung des zu untersuchenden Fettes und damit gewisse Vorteile für die Begutachtung zu gewinnen, ein Zweck, den ich bis zu einem gewissen Grade erreicht zu haben glaube. Etwas anderes ist es, ob ein Fett durch besondere Fütterungsart und andere, die Konstitution des Moleküls ändernde Faktoren oder durch rein äußere Einflüsse, wie Mischung mit anderen Fetten, anormal wird. Im ersteren Falle ist die Veränderung eine molekulare, und durch das anormale Vor-

walten des einen oder einiger Bestandteile werden andere quantitativ zurückgedrängt. Im zweiten Falle dagegen liegen die Moleküle des Originalfettes und des Fälschungsmittels unverändert nebeneinander. Es muß daher in vielen Fällen ohne ausschlaggebende Beweiskraft sein, den einen oder anderen Bestandteil oder auch willkürlich mehrere derselben zu bestimmen und an der Hand von Grenzzahlen Schlüsse irgend welcher Art zu ziehen. Allein die rationelle Abschätzung der Mengenverhältnisse sämtlicher Bestandteile gegeneinander oder, wo dem unüberwindliche Schwierigkeiten im Wege stehen, wenigstens sämtlicher wesentlichen oder charakteristischen Komponenten wird zu Verfahren führen, welche in der Hand des Erfahrenen einwandfreie Ergebnisse liefern können. Mit dieser Notwendigkeit werden künftige, vollkommenere Verfahren rechnen müssen.

Vielleicht wird sich auch das angegebene Verfahren durch Einführung der Silberfällung noch erfolgreicher gestalten lassen. Man hätte dann ein Mittel, zunächst als Baryumsalze die Säuren mit bis zu etwa 10 Kohlenstoffatomen abwärts annähernd zu messen, könnte im Filtrat der Barytfällung mit Hilfe von Silber etwa die Säuren von 10 bis zu 6 Kohlenstoffatomen herab finden und würde als Rest die Buttersäure nebst den Spuren noch geringer molekularer Säuren kennen lernen, Anhaltspunkte, welche besonders für den Nachweis von Cocosfett in Schweinefett, sowie von Butterfett in Kakaofett von Wert sein können. Natürlich müßten dann Salpetersäure und Baryumnitrat zur Neutralisation und Fällung verwendet werden. Ich behalte mir vor, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen und werde, falls sie bemerkenswerte Ergebnisse liefern, darüber berichten.

Bei der Nachprüfung des Verfahrens hat mich mein verehrter Freund, Herr Dr. M. Fritzsche, Vorstand der Staatlichen chemischen Untersuchungsstelle für die Auslandsfleischbeschau in Cleve, in selbstloser und liebenswürdigster Weise unterstützt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Fritzsche auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

April 1907.

Beitrag zur Kenntnis des Avé-Lallemant'schen Barytwertes bei Butterfett und anderen Fetten.

Von

Martin Fritzsche.

Mitteilung aus dem Staatlichen chemischen Untersuchungsamte für die Auslandsfleischbeschau in Cleve.

Die praktische Nachprüfung des Baryt-Verfahrens nach Avé-Lallemant geschah in strenger Anlehnung an die vom Autor gegebene Vorschrift[1]). Sie erstreckt sich auf Butterfett, Pflanzenfette und tierische Fette, wie Gemische derselben. Der Berechnung des Barytwertes liegen die neuesten Atomgewichte (O = 16) zugrunde. Die hiesigen Befunde sind die folgenden:

---

[1]) Vergl. die vorstehende Abhandlung.

I. Butterfette.

a) Holländische Butter mit staatlicher Kontrollmarke.

No.	Herkunft	Tag der Untersuchung	Refraktometerzahl bei 40°	Reichert-Meißl-sche Zahl	Köttstorfersche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett			Differenz b − (200 + c)
						insgesamt a	unlöslich b	löslich c	
1	Drenthe	25. I. 07	45,2	25,30	218,6	298,6	247,3	51,3	— 4,0
2	„	7. III. 07	45,4	26,18	217,7	297,3	243,2	54,1	—10,9
3	„	8. III. 07	45,1	26,95	218,9	299,0	248,4	50,6	— 2,2
4	Friesland	8. I. 07	43,2	28,16	226,4	309,2	251,0	58,2	— 7,2
5	„	9. I. 07	43,2	27,77	226,4	309,2	250,1	59,1	— 9,0
6	„	4. II. 07	44,0	28,93	225,0	307,0	249,4	57,9	— 8,5
7	„	5. II. 07	43,5	28,59	226,6	309,5	251,4	58,1	— 6,7
8	„	5. II. 07	42,8	28,64	226,4	309,2	251,1	58,1	— 7,0
9	„	5. III. 07	43,5	31,24	227,1	310,2	247,0	63,2	—16,2
10	„	7. III. 07	44,2	28,60	224,0	306,9	246,2	60,7	—14,5
11	„	8. III. 07	43,4	30,47	226,0	308,6	248,7	59,9	—11,2
12	„	9. III. 07	43,7	30,25	226,8	309,6	243,9	65,7	—21,8
13	„	11. III. 07	43,4	31,46	225,8	308,4	242,6	65,8	—23,2
14	„	11. III. 07	43,3	31,79	226,6	309,5	242,8	66,7	—23,9
15	„	11. III. 07	43,3	31,26	227,3	310,4	242,8	67,6	—24,8
16	„	13. III. 07	45,0	27,60	222,1	303,3	249,0	54,3	— 5,3
17	„	16. IV. 07	43,3	27,04	225,6	308,1	246,1	62,0	—15,9
18	„	13. III. 07	43,7	31,02	227,8	311,1	248,2	62,9	—14,7
19	Nord-Holland	13. III. 07	43,6	31,40	227,6	310,9	249,0	61,9	—12,9
20	Overijssel	4. II 07	43,7	27,44	223,2	304,8	248,7	56,1	— 7,4
21	„	6. II. 07	43,8	29,48	228,6	312,2	251,7	60,5	— 8,8
22	„	7. II. 07	43,1	29,04	228,4	311,9	250,7	61,2	—10,5
23	„	8. II. 07	43,0	29,00	227,7	311,0	251,6	59,4	— 7,8
24	„	23. II. 07	42,8	30,80	228,3	311,8	248,7	63,1	—14,4
25	„	23. II. 07	42,8	30,91	228,7	312,4	248,7	63,7	—15,0
26	„	2. III. 07	43,5	31,24	227,4	310,6	250,8	59,8	— 9,0
27	„	9. III. 07	43,6	29,26	225,7	308,3	246,1	62,2	—16,1
28	„	9. III. 07	42,0	31,35	231,9	316,7	247,3	69,4	—22,1
29	„	9. III. 07	42,0	31,46	231,4	316,0	248,7	67,3	—18,6
30	„	12. III. 07	44,0	29,04	225,0	307,3	249,1	58,2	— 9,1
31	„	12. III. 07	44,1	27,28	224,0	305,9	248,6	57,3	— 8,7
			b) Australische Butter.						
32	—	2. II. 07	42,5	30,08	228,2	311,7	251,6	60,1	— 8,5
			c) Reine abnorme Butter.						
33	Leipzig	31. I. 07	41,5	28,27	231,7	316,5	255,6	60,9	— 5,3
34	Leiden	1. II. 07	45,2	25,30	216,4	295,6	248,4	47,2	+ 1,2
35	„	1. II. 07	46,0	23,65	216,3	295,4	251,0	44,4	+ 6,6
			d) Gemische von Butterfett mit anderen Fetten.						
36	Butter No. 4 mit 10 % Schweinefett				223,3	305,0	254,3	50,7	+ 3,6
37	„ „ 15 „ 5 „ Fettgemisch[1]				227,9	311,6	248,5	63,1	—14,6
38	„ „ 15 „ 10 „ Fettgemisch[1]				225,3	307,7	247,6	60,1	—12,5

[1]) Das Fettgemisch bestand aus gleichen Teilen Cocosfett, Oleomargarin und Schweineschmalz.

II. Pflanzenfette.

No.	Bezeichnung der Fette	Köttstorfer'sche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett insgesamt a	unlöslich b	löslich c	Differenz b − (200 + c)
39	Arachisöl	188,9	258,0	242,2	15,8	+26,4
40	Cottonöl	194,6	265,8	255,2	10,6	+44,6
41	Leinöl	190,6	260,3	247,7	12,6	+35,1
42	Mandelöl	191,8	261,9	246,7	15,2	+31,5
43	Mohnöl	191,6	261,7	248,7	13,0	+35,8
44	Olivenöl	190.2	259,8	247,3	12,5	+34,8
45	Palmin	257,9	352,3	296,3	56,0	+40,3
46	Pfirsichkernöl	190,2	259,8	246,5	13,3	+33,2
47	Sesamöl	189,5	258,8	242,5	16,3	+26,2
	III. Tierische Fette.					
48	Pferdefett (Nieren)	196,3	268,1	255,7	12,4	+43,3
49	„ (Rücken)	196,6	268,5	252,3	16,2	+36,1
50	Fettsäuren vom Pferdefett (Nieren)	205,1	280,1	268,5	11,6	+56,9
51	„ „ „ (Rücken)	205,6	280,8	268,2	12,6	+55,6
52	Premier jus (Hammel)	195,3	266.8	256,0	10,8	+45,2
53	„ „ (Rind)	194,8	266,0	255,5	10,5	+45,0
54	„ „ („)	195,6	267,1	264,9	2,2	+62,7
55	Preßtalg	196,8	268,8	261,4	7,4	+54,0
56	Schweineschmalz (amerikanisches)	195,0	266,3	254,5	11,8	+42,7
57	Schweineschmalz (amerikanisches)	195,0	266.3	259,0	7,3	+51,7
58	Schweineschmalz (amerikanisches)	195,7	267,2	255,0	12,2	+42,8
59	Schweineschmalz (amerikanisches)	194,4	265,5	253,5	12,0	+41,5
60	Schweineschmalz aus Holland	194,4	265,5	259,2	6,3	+52,9
	IV. Holländische Margarine.					
61	Margarine	195,0	266,6	257,0	9,6	+47,4

Die ermittelten Werte der verschiedenen Fettgattungen bewegen sich somit innerhalb folgender Grenzen:

Bezeichnung	mg Baryumoxyd für 1 g Fett insgesamt a	unlöslich b	löslich c	Differenz b — (200 + c)
Butterfett (holländisches)	297,3—316,7	242,6—251,7	50,6—69,4	— 2,2 bis —24,8
Pflanzenfette [1])	258,0—265,8	242,2—255,2	10,6—16,3	+26,2 bis +44,6
Tierische Fette	265,5—268,8	252,3 - 264.9	2,2—16,2	+36,1 bis +62,7

Ganz allgemein geben zunächst obige 61 Versuche eine Bestätigung der Befunde des Autors, nämlich die, daß reines Butterfett fast durchweg eine —-Differenz, pflanzliche und tierische Fette eine +-Differenz zeigen. Zur Nachprüfung wurde in 31 Fällen holländische Butter mit staatlicher Schutzmarke aus den Provinzen Drenthe

[1]) Außer Palmin und Rüböl.

Friesland, Nord-Holland und Overijssel-Gelderland und in einem weiteren Falle australische Butter herangezogen. Eine Ausnahmestellung nimmt letztere hierbei nicht ein. Der unlösliche Barytwert holländischer Butter lag im allgemeinen etwas tiefer als der vom Autor an Butter einer ganz anderen Gegend u. s. w. ermittelte (242,6—251,7 gegen 248—254). Weiter sind unter No. 33 bis 35 drei abnorme Fälle aufgeführt, von denen der erstere (No. 33) die Butter einer einzelnen, absichtlich vorwiegend mit Rüben (Runkel- und Zuckerrüben zu gleichen Teilen) gefütterten Kuh betrifft. Die Prüfung dieses Butterfettes ergab den für hiesige Verhältnisse abnorm hohen unlöslichen Barytwert b = 255,6, ferner eine relativ hohe Köttstorfer'sche Zahl (231,7) und die auffallend hohe Polenske'sche Zahl 3,63 (Bestätigung der M. Siegfeld'schen [1]) Beobachtung) bei einer Reichert-Meißl'schen Zahl von nur 28,27 neben einer relativ geringen Baryt-Differenz von —5,3.

Dagegen versagte die Methode vollständig in den beiden anderen Ausnahmefällen No. 34 und 35. Es handelt sich hier um völlig reine holländische Butter einzelner Gehöfte, die zu einer Zeit, wo in Holland wohl schwerlich eine Molkereibutter mit einer Reichert-Meißl'schen Zahl unter 25 zu finden war, solche von 25,30 und 23,65 aufwies. Diese beiden Buttersorten lieferten, abweichend von den vorgenannten Fällen No. 1—33, +-Differenzen von 1,2 bezw. 6,6 bei im übrigen unter sich harmonierenden Werten. Ferner sind unter No. 36—38 die Ergebnisse einiger Gemische von Butter mit anderen Fetten erwähnt. Es wurden hierzu absichtlich zwei inbezug auf die Baryt-Differenz verschiedene Butterproben gewählt. No. 36 bezieht sich auf eine Butter, die eine —-Differenz von 9,0 aufwies, No. 37 und 38 auf solche mit einer —-Differenz von 24,8, der höchsten bis jetzt hier ermittelten Zahl. Während sich im ersten Falle sofort eine Fälschung durch die +-Differenz kundgab, versagte die Methode, wie zu erwarten stand, im anderen Falle.

Von Pflanzenfetten hiesiger Bestände (No. 39—47) wurden mehr geprüft, als für Fälschungszwecke in Betracht kommen. Es geschah dies lediglich zur Ermittelung etwaiger Unterschiede genannter Fette nach dieser Richtung. Wesentliche Abweichungen traten jedoch nicht zutage. Nur Rüböl nimmt nach hiesigen Beobachtungen insofern eine Sonderstellung ein, als bei 10 Wiederholungen an ein und demselben Öle von: $D^{15^0} = 0,9143$, Refraktometerzahl 67,1 bei 25° C, Jodzahl 97,47, Verseifungszahl 172,7 und Säuregrad 11,4° keine übereinstimmenden b-Werte und Differenzwerte erhalten wurden. Der unlösliche Barytwert b schwankte von 207,1 bis 229,0 und führte je 5-mal zu +- und zu —-Differenzen. Dagegen stimmten bei den erwähnten übrigen Pflanzenfetten (No. 39—47) die Doppelbestimmungen praktisch überein.

Zu den Befunden bei den tierischen Fetten (No. 48—60) sei erwähnt, daß ein stark ranziges Schweineschmalz (No. 60) sich in seinem Differenzwerte praktisch kaum von einem solchen normaler Beschaffenheit unterschied. Die Angaben über Pferdefett (No. 48 und 49) mögen hier nur nebensächlich Erwähnung finden. Die +-Differenz dieses Fettes ist etwas geringer als die der übrigen Fette und die Differenz der Fettsäuren (No. 50 und 51) übertrifft die des zugehörigen Fettes um etwa 20 Einheiten. — Die Differenz einer beliebig herausgegriffenen, sesamölfreien, kottonölhaltigen holländischen Margarine (No. 61) liegt mit +47,4 im Rahmen der Differenzen pflanzlicher und tierischer Fette.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 513.

Nach allen hiesigen Beobachtungen ist anzunehmen, daß das Avé-Lallemant'sche Verfahren zur Bestimmung des Barytwertes, das sehr genaues Arbeiten erfordert, in manchen bisherigen Zweifelsfällen bei gleichzeitiger Berücksichtigung der übrigen Analysenwerte — Reichert-Meißl'sche Zahl, Refraktion u. a. — Klarheit bringen wird. Vor allem wird sie da gute Dienste leisten, wo es sich um solche mit Geschick auf eine Reichert-Meißl'sche Zahl von 28 und darunter eingestellte Buttersorten handelt, deren Fälschung bisher zuweilen nicht entlarvt werden konnte. — Schließlich sei daran erinnert, daß obige Nachprüfung an reiner holländischer Butter in den Monaten Januar bis März dieses Jahres vorgenommen wurde, also zu einer Jahreszeit, um welche die Reichert-Meißl'sche Zahl ihren Höchstwert erreicht. Es steht zu erwarten, daß zu anderen Jahreszeiten die Differenzwerte niedriger und somit für die Abwehr von Verfälschungen günstiger liegen und den Wert von —24,8 nicht erreichen. Aus diesem Grunde dürfte es zu empfehlen sein, an reiner Molkereibutter Hollands und auch an Butter anderer Gegenden weitere Versuche nach obiger Richtung anzustellen, um zu erfahren, welche allgemeine Bedeutung dem Avé-Lallemant-schen Barytwert bei Butter zuzusprechen ist.

Zum Schlusse danke ich Herrn Direktor van Sillevoldt aus Leiden für die Übermittelung des schwer zugänglichen Analysenmaterials und meinen Herren Mitarbeitern für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit bestens.

Über den Caprylsäuregehalt der Butter.

Von

R. K. Dons.

Mitteilung aus V. Stein's Laboratorium in Kopenhagen.

Man hat bisher bei der Untersuchung von Butter auf Cocosfett Verfahren benutzt, die entweder auf dem Verhalten der nichtflüchtigen Fettsäuren oder auf der Menge der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren im Verhältnis zu der Menge der löslichen flüchtigen Fettsäuren fußen, Verfahren, von denen jedoch eigentlich nur diejenigen, die zu letzterer Gruppe gehören, und zwar das von Polenske[1]) und das ihm ähnliche von Muntz und Coudon[2]) Anerkennung gewonnen haben.

Vor kurzem hat aber Orla Jensen in seiner ausgezeichneten Arbeit über die flüchtigen Fettsäuren in Palmfetten und Butter[3]) die Untersuchung in eine neue

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 273.
[2]) Annal de l'Instit. Nation. Agronom. 1904.
[3]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 265.

Bahn geleitet, indem er vorschlägt, bei den Untersuchungen auf Kokosfett eine weitere Untersuchung der nach Reichert-Meißl gewonnenen löslichen flüchtigen Säuren auszuführen, indem man deren Caprylsäuregehalt bestimmt.

Orla Jensen hat nämlich gefunden, daß der Caprylsäuregehalt des Reichert-Meißl'schen Destillates bei Butter eine recht konstanter ist, daß er aber bei Gegenwart kleinerer Mengen von Cocosfett (10%) ganz beträchtlich und zwar weit über das berechnete hinaus steigt. Orla Jensen's Arbeit ist aber eine theoretische Arbeit, weshalb auch die Anzahl der von ihm untersuchten Proben nur gering ist, und es ist daher, ehe das Verfahren in der Praxis benutzt werden darf, eine eingehendere Untersuchung darüber notwendig, ob der Caprylsäuregehalt des Reichert-Meißl'schen Destillates bei Butter tatsächlich so konstant ist, wie O. Jensen vermutet, und ob er nicht in gewissen Fällen über das Normale hinaus steigen kann.

Hierbei zeigt sich aber, daß das Verfahren von Orla Jensen zu seiner Ausführung viel Zeit und Arbeit erfordert, indem die Caprylsäurebestimmung in den aus dem Reichert-Meißl'schen Destillate gefällten Silbersalzen, die eine Mischung von caprylsaurem und capronsaurem Silber sind, eine Bestimmung der Gesamtmenge der Silbersalze und ihres prozentualen Gehaltes an Silber erforderlich macht; es wird daher schwierig sein, auf diesem Wege das nötige Material zur Beurteilung der Methode zu erhalten.

Es würde deshalb wichtig sein, einen anderen Weg zu finden, auf welchem man Aufschlüsse über den Caprylsäuregehalt der Butter erhalten kann. Ich hoffe, einen solchen Weg ermittelt zu haben, auf dem man in allen Fällen, wo es sich um unverfälschte Butter handelt, die Caprylsäuremenge in dem Reichert-Meißl'schen Destillate indirekt bestimmen kann, und zwar dadurch, daß man die Caprylsäuremenge in einer Lösung bestimmt, die ich als das zweite Reichert-Meißl'sche Destillat bezeichnen werde, und die in der Weise hergestellt wird, daß man nach dem Abdestillieren des gewöhnlichen Reichert-Meißl'schen Destillates (des ersten Destillates) zu dem Destillationsrückstande 110 ccm Wasser hinzufügt und wieder 110 ccm abdestilliert.

Hierbei erhält man in dem ersten Destillate den größten Teil der in der Butter vorhandenen Buttersäure und Capronsäure (nach Orla Jensen 85—88% der Buttersäure und 85—100% der Capronsäure), während sich darin nur 24—25% der Caprylsäure befinden; bereitet man nun in der obigen Weise ein zweites Destillat, so befindet sich demnach in diesem nur eine geringe Menge Buttersäure und Capronsäure, dagegen wieder eine verhältnismäßig beträchtliche Menge Caprylsäure (etwa 30% der nach der ersten Destillation übrig gebliebenen Menge).

Hieraus folgt:

1. Daß der Caprylsäuregehalt im zweiten Destillat sich leicht (durch eine gewöhnliche Silbertitration) bestimmen läßt, indem durch Fällen mit Silbernitrat in diesem Destillat nur caprylsaures Silber gefällt wird.

2. Daß man aus dem im zweiten Destillat gefundenen Caprylsäuregehalt den im ersten Destillat befindlichen berechnen kann, weil ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Caprylsäuremengen des ersten und des zweiten Destillates bestehen muß, wenn die Destillationen unter ganz bestimmten, genau gleichen Verhältnissen erfolgen und die übergegangene Menge der Säure in beiden Destillaten nur ein kleiner Anteil von der Gesamtmenge der in der Butter vorhandenen Säure ist.

Auf diesem Wege, glaube ich, muß man sich demnach ein Material zur Beurteilung der Frage verschaffen können, wie konstant der Caprylsäuregehalt im ersten Reichert-Meißl'schen Destillat bei Butter ist.

Fernerhin habe ich gefunden, daß diese „zweite Caprylsäurezahl" bei dem Nachweise von Cocosfett in Butter Bedeutung bekommen kann, indem sich gezeigt hat, daß bei Gegenwart von Cocosfett in Butter außer dem größeren Steigen der Caprylsäuremenge im ersten Destillate ein geringeres Ansteigen der Caprylsäuremenge im zweiten Destillate erfolgt, ein Steigen, das vielleicht nicht zur endgültigen Beurteilung der Butter genügt, aber völlig ausreicht, um zu entscheiden, ob ein Grund vorliegt, auch die andere weitläufigere Caprylsäurebestimmung im ersten Destillat (Erste Caprylsäurezahl) auszuführen.

Ich kam daher auf den Gedanken, daß man die Bestimmung der zweiten Caprylsäurezahl als eine vorläufige Prüfung auf Cocosfett benutzen könnte, so daß man erst, wenn diese Zahl über eine genauer festgestellte Größe hinausstieg, weitere Prüfungen durch die „erste Caprylsäurezahl" ausführen sollte.

Meine Untersuchungen gingen deshalb darauf hinaus, zu ermitteln:

1. wie konstant die zweite Caprylsäurezahl in reiner Butter ist;
2. wie stark die zweite Caprylsäurezahl bei Zusatz von Cocosfett zu Butter steigt;
3. in welchem Verhältnis die erste und zweite Caprylsäurezahl bei reiner Butter und bei Cocosfett enthaltender Butter zu einander stehen.

Die „zweite Caprylsäurezahl" wird, wies chon oben angeführt wurde, durch eine gewöhnliche Silbertitration nach Mohr in dem zweiten Reichert-Meißl'schen Destillate, welches durch wiederholte Destillation hergestellt ist, festgestellt. 100 ccm des neutralisierten Destillates werden mit 40 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung versetzt und die ausgeschiedenen Silbersalze nach dem Schütteln — um die Ausscheidung zu erleichtern — abfiltriert, worauf das Filter mit 20 ccm Wasser ausgewaschen wird. Zu dem Filtrate gibt man 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Chlornatriumlösung und titriert den Überschuß an Chlornatrium unter Verwendung von Kaliumchromat als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung zurück.

Die Differenz zwischen der Gesamtmenge der verbrauchten ccm Silbernitrat und Chlornatrium, mit 1,1 multipliziert, ergibt die zweite Caprylsäurezahl.

Ein Auswaschen mit einer geringen Menge Wasser, so daß man das ganze Destillat statt eines abgemessenen Teils desselben titrieren kann, ist hier zulässig, weil das caprylsaure Silber nicht sehr leicht löslich ist, denn nach Orla Jensen lösen sich nur 0,7 ccm $^1/_{10}$ N.-Lösung von caprylsaurem Silber in 100 ccm Wasser, und nur 0,2 ccm dieser Lösung in 100 ccm $^1/_{20}$ N.-Silbernitratlösung.

Die Bestimmung der zweiten Caprylsäurezahl ist in dieser Weise in 200 Proben Butter dänischer, schwedischer, finnländischer, sibirischer und russischer Herkunft ausgeführt worden, und die Untersuchung hat sich über den größten Teil eines Jahres erstreckt, sodaß sich unter den untersuchten Proben Butter aus jeder Jahreszeit findet.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt.

Es betrug die zweite Caprylsäurezahl:

Tabelle I.

Reichert-Meißl'sche Zahl	Reine Butter		Butter mit 5% Cocosfett		Butter mit 10% Cocosfett	
	Anzahl der Proben	Zweite Caprylsäurezahl	Anzahl der Proben	Zweite Caprylsäurezahl	Anzahl der Proben	Zweite Caprylsäurezahl
19,0—20,9	1	1,0	—	—	—	—
21,0—21,9	2	1,1	—	—	—	—
22,0—22,9	5	0,9—1,1	—	—	—	—
23,0—23,9	7	1,0—1,2	—	—	1	1,65
24,0—24,9	12	1,0—1,2	1	1,4	4	1,65—1,8
25,0—25,9	27	1,0—1,3	—	—	2	1,65—1,8
26,0—26,9	26	1,1—1,3	4	1,5—1,6	5	1,75—2,0
27,0—27,9	34	1,2—1,4	2	1,5—1,7	5	1,6 —2,0
28,0—28,9	32	1,2—1,5	2	1,4—1,8	5	1,9 —2,0
29,0—29,9	16	1,3—1,5	1	1,7	4	1,9 —2,0
30,0—30,9	18	1,3—1,5	2	1,65—1,8	—	—
31,0—31,9	11	1,3—1,6	—	—	1	2,1
32,0—32,9	6	1,4—1,65	1	1,75	1	2,4
über 33,0	3	1,4—1,6	—	—	—	—

Aus diesen Zahlen ergibt sich:

1. daß die zweite Caprylsäurezahl als konstant zu bezeichnen ist, wenn man die Größe der Reichert-Meißl'schen Zahl berücksichtigt;

2. daß durch Beimischung von Cocosfett die zweite Caprylsäurezahl eine Steigerung erfährt, die bei einem Zusatz von 5% Cocosfett nur gering ist, obwohl man in den meisten Fällen Zahlen bekommt, die zum Verdacht Anlaß geben, bei Gegenwart von 10% Cocosfett aber so groß ist, daß man in bei weitem den meisten Fällen Zahlen bekommt, die beträchtlich über dem Normalen liegen, in allen Fällen aber Zahlen, die zum Verdacht Anlaß geben.

Die Frage ist nun die, ob die zweite Caprylsäurezahl sich in allen Fällen so konstant zeigen wird, wie sie nach der Tabelle I gefunden worden ist. Dies ist vielleicht weniger wahrscheinlich, da man es mit einem so veränderlichen Naturprodukt wie Butter zu tun hat. Aber auch wenn sich nur zeigen würde, daß Butter mit einer höheren zweiten Caprylsäurezahl als der in der Tabelle I angegebenen eine Ausnahme ist, sodaß die Tabelle I als Norm für die Größe der zweiten Caprylsäurezahl aufgestellt werden kann, so läßt sich die zweite Caprylsäurezahl meiner Ansicht nach auf diese Weise benutzen, um in allen den Fällen, wo die zweite Caprylsäurezahl über die Norm hinaussteigt, die erste Caprylsäurezahl zu bestimmen, weil, wie später gezeigt werden wird, das Steigen der Caprylsäurezahl bei Gegenwart von Cocosfett ein beträchtlicheres ist, sodaß die Schwankungen des Caprylsäuregehaltes der reinen Butter nur eine kleinere Rolle spielen werden.

Von Interesse wird es sein, hier einige der von Lührig[1]) in seiner Arbeit über das Verfahren von Wijsman und Reijst ausgeführten Analysen anzuführen, bei denen auch einige Titrationen in einem zweiten Reichert-Meißl'schen Destillate und unter ähnlichen Verhältnissen ausgeführt sind, wie sie hier von mir vorgeschlagen werden, nur mit dem Unterschiede, daß Lührig ein gründlicheres Aus-

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 588.

waschen des Filters mit den Silbersalzen und zwar mittels 60 ccm Wasser statt 20 ccm Wasser vornahm; wenn man daher zu den von Lührig gefundenen Zahlen die in 40 ccm Wasser lösliche Menge caprylsaures Silber (0,28 ccm $^1/_{10}$ N.-Lösung) addiert, so bekommt man Zahlen, die der „zweiten Caprylsäurezahl" entsprechen. Die sich auf diese Weise ergebenden Werte waren folgende:

Tabelle II.

No.	No. der Butter nach Lührig	Reichert-Meißl'sche Zahl	Lührig's Silberzahl im 2 Destillat	Zweite Caprylsäurezahl
1	I	26,5	0,88	1,2
2	III	26,6	0,99	1,3
3	IV	26,9	0,88	1,2
4	II	27,4	0,99	1,3
5	VII	28,0	1,05	1,3
6	V	26,6	1,27	1,6
7	VI	27,5	1,30	1,6
8	VIII mit 20 % Cocosfett	23,1	1,65	1,9

Diese Zahlen stimmen, was die fünf ersten Proben betrifft, mit den von mir gefundenen aufs beste überein, und bei der Probe No. 8, der 20 % Cocosfett beigemischt waren, stimmt das Ergebnis mit dem von mir erhaltenen überein. Die Proben No. 6 und 7 (bei Lührig No. V und VI) zeigen aber Abweichungen von den von mir gefundenen Ergebnissen; während dies für die Probe No. 6 (No. V bei Lührig) dem Umstand zu verdanken zu sein scheint, daß die Butter von mit Cocoskuchen gefütterten Kühen herrührt, ein Umstand, auf den ich näher zurückkommen werde, fehlen mir leider Aufschlüsse über die Probe No. 7 (No. VI bei Lührig). Jedoch scheinen diese Zahlen die Anwendbarkeit der zweiten Caprylsäurezahl zu bestätigen, sowie zu zeigen, daß die in der Tabelle I angegebenen Werte als Normen für die zweite Caprylsäurezahl betrachtet werden können.

In Fällen wie bei den Proben No. 7 (No. 6 bei Lührig) wird die Bestimmung der ersten Caprylsäurezahl erforderlich sein.

Die erste Caprylsäurezahl habe ich nach dem von Orla Jensen angegebenen Verfahren nur mit einer einzigen Abänderung bestimmt. Der Vollständigkeit halber gebe ich hier das gänze Verfahren an:

In 100 ccm des Reichert-Meißl'schen Destillates wird in gewöhnlicher Weise die Reichert-Meißl'sche Zahl bestimmt, worauf man 40 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung hinzufügt. Nach dem Schütteln bis zur Ausscheidung der gefällten Silbersalze werden diese abfiltriert, auf einem Filter sorgfältig gesammelt, kurze Zeit zwischen Filtrierpapier getrocknet, in einen Porzellantiegel gebracht und schließlich im Vakuum-Exsikator bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Nach der Bestimmung des Gewichtes der getrockneten Silbersalze wird der Prozentgehalt an Silber bestimmt, indem man die organischen Bestandteile der Silbersalze vorsichtig verglüht.

In einem abgemessenen Teile des Filtrates (100 ccm) von den Silbersalzen wird durch Titration nach Mohr die zum Fällen verbrauchte Menge Silbernitrat bestimmt, und hieraus wird die in der ganzen gefällten Menge Silbersalz enthaltene Silbermenge berechnet.

Aus dem Prozentgehalt der Silbersalze an Silber und der gesamten Silbermenge

wird die Menge von caprylsaurem Silber berechnet; diese wird als ccm $^1/_{10}$ N.-Caprylsäurelösung angegeben, und die gefundene Zahl +0,3 ccm (die nach Orla Jensen in 150 ccm $^1/_{20}$ N.-Silbernitrat lösliche Caprylsäuremenge), mit 1,1 multipliziert, ist die „erste Caprylsäurezahl".

Die Abänderung an dem von Orla Jensen angegebenen Verfahren besteht darin, daß ich $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung hinzufüge und die Gesamtmenge des Silbers in den Silbersalzen durch Titration bestimme, während Orla Jensen die Silbermenge auf gewichtsanalytischem Wege bestimmte. Der Gewinn bei meinem Verfahren ist der, daß man der Herstellung eines Reichert-Meißl'schen Destillates entgeht und völlig so genaue Werte erhält, indem man bei der gewichtsanalytischen Bestimmung, außer dem in den Silbersalzen enthaltenen Silber, das Silber in der von dem Filter und den Silbersalzen zurückgehaltenen Silbernitratmenge mit bestimmt, eine Menge, die bei reiner Butter, trotz sorgfältigen Trocknens, durchschnittlich 7 mg Silber, 0,15 ccm $^1/_{10}$ N.-Caprylsäure entsprechend, beträgt, die aber noch weiter steigt, wenn man es bei Gegenwart von Cocosfett mit größeren Mengen von gefällten Silbersalzen zu tun hat.

Zu meinen Bestimmungen habe ich, um eine größere Genauigkeit zu erzielen, je 4 Destillate verwendet.

In der nachfolgenden Tabelle III sind die gefundenen Zahlen angeführt:

Tabelle III.

1. Reine Butter.

No.	Die aus dem Reichert-Meißl'schen Destillat gefällten Silbersalze enthielten: Silber mg	Silber %	Silbersalz mg	Caprylsaures Silber : Capronsaurem Silber	Caprylsaures Silber mg	Caprylsäurezahl erste	Caprylsäurezahl zweite	Reichert-Meißl'sche Zahl
1	34,73	46,76	74,3	0,448	22,98	1,3	1,1	22,4
2	28,76	47,01	60,7	0,357	16,00	1,0	1,2	25,4
3	50,17	47,32	106,0	0,259	21,79	1,3	1,3	25,8
4	73,76	47,75	154,5	0,144	18,62	1,1	1,2	26,0
5	51,14	47,21	108,3	0,292	24,47	1,4	1,3	27,3
6	50,03	46,94	107,2	0,381	29,56	1,6	1,4	28,6
7	68,60	47,58	144,2	0,187	22,68	1,3	1,4	28,9
8	56,60	47,17	120,0	0,304	28,02	1,5	1,4	29,3
9	66,28	47,40	139,8	0,236	26,67	1,5	1,5	30,1
10	80,63	47,63	169,3	0,174	25,08	1,4	1,5	31,3
11	84,15	47,66	176,6	0,166	25,18	1,4	1,5	31,6
12	73,10	47,45	154,1	0,222	27,95	1,55	1,6	36,0
			2. Butterfett mit 5% Cocosfett.					
13	50,60	46,72	108,3	0,463	34,28	1,8	1,5	26,0
14	62,92	46,94	134,0	0,381	36,99	1,9	1,8	30,5
			3. Butterfett mit 10% Cocosfett.					
15	42,73	45,83	93,2	0,908	44,37	2,2	1,65	23,7
16	44,80	45,70	98,0	1,022	49,57	2,5	1,8	24,6
17	34,34	45,58	75,35	1,118	39,80	2,1	1,8	26,2
18	68,00	46,84	145,2	0,417	42,72	2,2	1,9	28,0
19	69,00	46,74	147,6	0,456	46,19	2,3	1,9	29,2

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgendes:

1. Die erste und die zweite Caprylsäurezahl sind annähernd gleich, so lange man es mit reinem Butterfett zu tun hat, d. h. die erste Caprylsäurezahl ist konstant, wenn die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl berücksichtigt wird. Die Zahlen, die in der Tabelle I für reines Butterfett angeführt sind, können daher zugleich, obwohl innerhalb etwas weiterer Grenzen schwankend, als Normalwerte für die erste Caprylsäurezahl gelten.

2. Die erste Caprylsäurezahl steigt bei Gegenwart von Cocosfett beträchtlich und zwar stärker als die zweite Caprylsäurezahl; die Steigung beträgt bei Gegenwart von 10 % Cocosfett 0,8—1,0.

Es scheint somit, daß Orla Jensen's Verfahren in der Praxis den gehegten Erwartungen entspricht. Nur sind Orla Jensen und ich nicht ganz einig über die Höhe der ersten Caprylsäurezahl. Orla Jensen findet z. B. bei einer Reichert-Meißl'schen Zahl von 25,7 eine Caprylsäurezahl von 1,6, wo ich nach den Tabellen I und III 1,3 finden würde, er gibt als oberste Grenze eine Caprylsäurezahl von 1,9 an, während ich als höchste Zahl 1,65 finde, und ferner findet er bei Gegenwart von 10 % Cocosfett eine Caprylsäurezahl von 3,0, während ich durchschnittlich 2,3 finde; dieser Unterschied läßt sich aber zum Teil durch die verschiedene Arbeitsweise, die bei den Bestimmungen benutzt ist, erklären, indem ich, wie schon früher bemerkt, durch Anwendung der Titration statt der Gewichtsanalyse bei der Silberbestimmung durchschnittlich 0,15 ccm 1/10 N.-Caprylsäure weniger finden werde, als Orla Jensen.

Welche Grenzen für die Höhe der Caprylsäurezahl überhaupt festzusetzen sind, muß ja auch erst auf dem Wege der Erfahrung entschieden werden. Inwiefern man, wie Orla Jensen vermutet, imstande sein wird, eine Beimischung von 5 % Cocosfett zu Butter nachzuweisen, werde ich demnach nicht entscheiden können; hierzu ist, meiner Ansicht nach, eine Reihe von Untersuchungen über den Einfluß mehrerer Faktoren, besonders den der verschiedenen Fütterung, auf den Gehalt der Butter an Caprylsäure erforderlich.

Von besonderem Interesse würde die Untersuchung der Frage sein, wie sich Butter von mit Cocoskuchen oder Rübenblättern und Rübenköpfen gefütterten Kühen verhalten wird, wenn man sie nach diesem Verfahren untersucht, da ja bekanntlich die Untersuchungen von Lührig[1]) und von Siegfeld[2]) ergeben haben, daß solche Butter gegenüber den bisher vorgeschlagenen Verfahren dieselben Eigenschaften zeigt, wie mit Cocosfett verfälschte Butter.

Es scheint Grund zu der Annahme vorzuliegen, daß das Ergebnis einer solchen Untersuchung sich für dieses Verfahren (durch die erste Caprylsäurezahl) etwas günstiger stellen wird, als für die bisher vorgeschlagenen Verfahren. Denn diese sind, wie schon früher erwähnt wurde, auf gewisse Verhältnisse bei den nichtflüchtigen oder unlöslichen flüchtigen Säuren aufgebaut und dadurch von der Laurinsäure abhängig, d. h. von der Säure, deren Glycerid sowohl die Hauptmenge des Cocosfettes bildet, als auch, nach Siegfeld's letzten Untersuchungen, bei den Veränderungen des Butterfettes nach Fütterung mit Rübenblättern und Rübenköpfen eine Hauptrolle zu spielen scheint; die Laurinsäure wird zwar gewöhnlich zu den nichtflüchtigen Säuren gerechnet, sie ist aber mit Wasserdämpfen doch so leicht flüchtig, daß sie bei der Bestimmung der Polenske'schen Zahl deren Größe beeinflußt.

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 11.

[2]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 513.

Sieht man besonders auf die Verhältnisse bei der Fütterung mit Cocoskuchen, so wird durch eine solche den Kühen eine beträchtliche Menge Laurinsäure, aber nur eine kleinere Menge Caprin- und Caprylsäure zugeführt, sodaß Grund zu der Annahme vorliegt, daß die Abänderung, die in der Zusammensetzung des Butterfettes erfolgt, zum größten Teil einer Steigerung des Laurinsäuregehaltes zu verdanken ist, während der Gehalt an Caprin- und Caprylsäure kaum stark steigen wird. Die Folge dieser Zunahme des Laurinsäuregehaltes wird in Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen nicht nur die sein, daß die Konstanten, die von den nichtflüchtigen Säuren abhängig sind, sich in derselben Richtung verändern werden, wie beim Zusatz von Cocosfett zu Butter, sondern auch die, daß die Menge der unlöslichen flüchtigen Säuren steigen wird, indem die durch eine starke Fütterung mit Cocoskuchen — und nur eine solche beeinflußt in nennenswertem Grade die Polenske'sche Zahl — in die Butter übergehende Laurinsäuremenge sicherlich beträchtlich größer ist, als die Menge, welche in mit 10% Cocosfett vermischter Butter vorhanden ist.

Ist aber hauptsächlich die Laurinsäure die Ursache der Veränderung der bisher vorgeschlagenen Konstanten, so liegt kaum ein Grund zu der Annahme vor, daß bei Butter von mit Cocoskuchen gefütterten Kühen eine besonders hohe Caprylsäurezahl zu finden sein wird.

Was nun besonders die Einwirkung der Fütterung mit Rübenblättern und Rübenköpfen betrifft, so kennt man bisher die Faktoren nicht, die in diesem Falle auf die Zusammensetzung des Butterfettes einen Einfluß ausüben; doch hat Siegfeld auch in solcher Butter besonders große Laurinsäuremengen gefunden, so daß die oben geschilderten Verhältnisse auch hier zutreffen könnten.

Um festzustellen, welchen Einfluß ein schwankender Gehalt an Laurinsäure auf die Polenske'schen Zahlen ausüben kann, habe ich zwei mit 10% und 20% reiner Laurinsäure (von Kahlbaum-Berlin bezogen) versetzte Proben Butter untersucht und hierbei folgende Ergebnisse erhalten:

Bezeichnung der Konstanten	Butter I		Butter II	
	rein	mit 10% Laurinsäure	rein	mit 20% Laurinsäure
Reichert-Meißl'sche Zahl . . .	27,7	25,8	30,0	24,5
Polenske'sche Zahl	2,0	3,9	2,4	4,9

Man ersieht hieraus, daß der Einfluß der Laurinsäure auf die Polenske'sche Zahl keineswegs gering ist. Eine endgültige Lösung der Frage über den Einfluß der Fütterungsweisen wird aber, wie gesagt, nur auf dem Wege der Fütterungsversuche gewonnen werden können. Die Ausführung von Fütterungsversuchen in dem zur Erreichung eines durchaus genügenden Ergebnisses erforderlichen Umfange liegt aber außerhalb meines Arbeitsgebietes; da aber aus den von Lührig gefundenen Zahlen (zweite Caprylsäurezahl 1,6, Reichert-Meißl'sche Zahl 26,6) hervorzugehen scheint, daß nach der Fütterung mit Cocoskuchen ein Steigen der Caprylsäurezahl erfolgt — obwohl das Steigen nicht so groß wie bei Verfälschung mit 10% Cocosfett ist — sah ich mich veranlaßt, dieses Steigen durch einen einzelnen Versuch zu prüfen.

Durch das Entgegenkommen des Herrn Gutsbesitzers Schmidt zu Cypressegaard war es mir möglich, einen Versuch mit 2 Kühen (eine dritte mußte sogleich aus dem Versuche ausgeschieden werden, weil sie Cocoskuchen nicht fressen wollte), anzustellen. In keinem Falle, sogar nicht bei einer Fütterung von 3 kg Cocoskuchen pro Tag beobachtete ich eine Erhöhung des Caprylsäuregehaltes, die über den bei Butter normalen hinausging.

Die gefundenen Zahlen haben jedoch insofern weniger Bedeutung, als sie nicht direkt zur Lösung der Frage beitragen; da aber die Anzahl von Fütterungsversuchen auf diesem Gebiete gering ist, dürften sie dennoch vielleicht etwas Interesse haben.

Die Fütterungsart und die Ergebnisse der Versuche sind aus den beiden nachfolgenden Tabellen ersichtlich:

Tabelle IV.

Kuh I.

No.	Butter, gewonnen	Reichert-Meißl-sche Zahl	Caprylsäurezahl erste	Caprylsäurezahl zweite	Polenske'sche Zahl	Refraktion bei 40°	Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren bei 40°	Refraktions-Differenz[1]	Jodzahl	Verseifungszahl
I	vor Beginn des Versuches	30,2	1,3	1,3	2,0	41,2	29,9	11,3	37,5	226,5
II	bei Fütterung von 1 kg Cocoskuchen pro Tag nach 7 Tagen	29,0	1,3	1,3	2,1	40,8	29,5	11,3	36,5	226,3
III	bei Fütterung von 1 kg Cocoskuchen pro Tag nach 14 Tagen	29,0	1,3	1,3	2,1	40,2	28,9	11,3	35,1	227,3
IV	bei Fütterung von 3 kg Cocoskuchen pro Tag nach 7 Tagen	27,5	1,4	1,3	3,0	39,2	27,4	11,8	28,7	229,9
V	bei Fütterung von 3 kg Cocoskuchen pro Tag nach 14 Tagen	27,6	1,3	1,3	3,0	39,2	27,3	11,9	28,7	230,9
VI	Butter II, mit 10% Cocosfett vermischt	27,1	2,1	1,65	3,2	40,7	28,8	11,9	34,0	234,4
	Kuh II[2]).									
VII	vor Beginn des Versuches	33,5	1,0	1,0	1,7	42,0	31,8	10,2	40,0	229,7
VIII	nach 7-tägiger Fütterung von 1 kg Cocoskuchen pro Tag	29,2	1,0	1,0	1,5	42,2	31,8	10,4	40,4	228,5
IX	nach 14-tägiger Fütterung von 3 kg Cocoskuchen pro Tag	37,0	1,5	1,5	2,5	40,0	29,0	11,0	32,6	233,8
X	Butter VII, mit 10% Cocosfett vermischt	31,5	2,1	1,6	2.8	—	30,8	—	36,5	235,6

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Polenske'schen Zahlen auch in diesen Fällen beträchtlich, fast ebenso stark wie beim Zusatz von 10% Cocosfett, gestiegen sind, sowie daß sich bei den Jodzahlen ein größerer Unterschied zwischen denen vor der Fütterung und denen beim Abschluß zeigt, als beim Zusatz von 10% Cocosfett, was für die Richtigkeit meiner Ansicht über die Menge der vorhandenen Laurinsäure in den verschiedenen Fällen sprechen dürfte.

Im ganzen genommen scheint das vorgeschlagene Verfahren einige Vorzüge vor dem bisher beschriebenen Verfahren zu besitzen, und ich hoffe daher, daß die Fachgenossen das Verfahren prüfen werden, da es, wie alle anderen Verfahren, für die Praxis der Butteruntersuchung erst dann eine Bedeutung erreichen wird, wenn es von verschiedenen Seiten durchgeprüft worden ist.

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 257.

[2]) Die Kuh hatte 8 Tage vor Beginn des Versuches gekalbt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß bei sämtlichen hier ausgeführten Analysen die Verseifung durch alkoholische Laugen vorgenommen werden, weil ich aus praktischen Gründen diese noch verwende und der Meinung bin, daß dies keinen Einfluß auf die Ergebnisse hat.

Nachschrift.

Bei der Untersuchung einiger Butterproben aus Island im vorigen Herbste habe ich sowohl nach dem Polenske'schen als nach dem vorstehenden Verfahren ziemlich abnorm hohe Zahlen gefunden, und ich vermute, daß dies auf eine Beimischung von Schafmilch zu der zur Herstellung der Butter verwendeten Kuhmilch zurückzuführen ist, indem eine solche Beimischung von Schafmilch gewöhnlich in den Sommermonaten stattfindet, weil auf Island große Schafzucht getrieben wird. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, da es mir bis jetzt unmöglich gewesen ist, Schafmilch und damit Schafbutter zu beschaffen; die Ergebnisse der Untersuchung werden aber veröffentlicht werden, sobald sie vorliegen.

Gleichzeitig habe ich auch eine Probe Ziegenbutter untersucht und darin unter anderem bei einer Reichert-Meißl'schen Zahl von 27,2 eine Caprylsäurezahl von 2,4 und eine Polenske'sche Zahl von 8,8 gefunden; auch hierüber werde ich demnächst nähere Mitteilungen machen.

Juni 1907.

Nachtrag

zu meiner Arbeit „Untersuchung und Beurteilung von gemahlenem schwarzen Pfeffer". (Diese Zeitschrift 1907, **13**, 665—675.)

Zu der Tabelle I auf S. 668 dieser Arbeit trage ich, nachdem von einer Seite versucht wird, den zur Beurteilung von gemahlenem schwarzen Pfeffer so zuverlässigen Glykose-Wert anzugreifen, nach, daß der Pfeffer No. 13 mit dem Körnergewicht von 4,49 g für 100 Körner und dem Glykose-Wert von 47,8 zu etwa 40% aus fast reifen Früchten ohne Schale bestand. Hierdurch erklärt sich der hohe Glykose-Wert dieses Pfeffers bei gleichzeitig niedrigem Körnergewicht.

Die Tatsache, daß solche Pfeffersorten mit teilweise reifen Körnern im Handel anzutreffen sind, ist wohl jedem mit Pfefferuntersuchungen vertrauten Sachverständigen bekannt und habe ich daher eine besondere Notiz in der Spalte „Bemerkung" nicht für notwendig erachtet.

Für die Beurteilung von schwarzem Pfeffer und für den Nachweis von Pfefferschalen kommt dieser bei einem Mittelding zwischen schwarzem und weißem Pfeffer gefundene Wert nicht in Betracht. *F. Härtel.*

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

A. Kossel und **H. Pringle**: Über Protamine und Histone (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 301—321.) — Die Verff. versuchten, das Verhältnis der Protamine zu den Protonen klarzulegen, indem sie von neuem die Zusammensetzung

der Protone feststellten. Als Ausgangsmaterial diente Clupein und zwar wurde Clupeinsulfat nach dem von A. Kossel früher angegebenen Verfahren (Zeitschr. physiol. Chem. 1896, **22**, 176 u. 1898, **25**, 165) dargestellt und gereinigt und zum Teil nach M. Goto in die Kupferverbindung übergeführt. (**Z.** 1903, **6**, 733.) Der Stickstoff war in allen Fraktionen in gleichem Verhältnis auf das Arginin und die Monoamidosäuren verteilt, die Unterschiede im Gehalt an Arginin-Stickstoff (Stickstoff, der durch das Silber-Baryt-Verfahren gefällt wird) erreichen nicht 2 % des Gesamtstickstoffes. — Verff. untersuchten ferner das aus Thymus, Vogelblutkörperchen oder aus Fischtestikeln gewonnene Histon. Läßt man auf dieses Histon während mehrerer Tage Pepsinsalzsäure einwirken, so verschwindet allmählich die charakteristische Ammoniakreaktion und es bildet sich ein Umwandlungsprodukt, das aus der neutralisierten Lösung durch Natriumpikrat ausgefällt werden kann. Dieser Niederschlag läßt sich unter Beobachtung bestimmter Maßregeln leicht abfiltrieren und in erheblicher Menge gewinnen. Er enthält einen pepton- oder albumoseartigen Körper, den Verff. als Histopepton bezeichnen. Verdünnte Mineralsäure führt bei Wasserbadtemperatur dieselbe Umwandlung herbei. Bei solchen Eiweißkörpern, welche nicht den Charakter der Histone tragen (z. B. Fibrin, Synthonin, Leim, Globin, Casein) konnten die Verff. diesen Niederschlag bisher nicht in der für die Histone charakteristischen Weise erhalten, doch bemerken Verff. ausdrücklich, daß die Versuche hierüber noch nicht abgeschlossen seien. Ebenso wie das Histopepton (oder die Histopeptone) werden auch die Protamine durch Natriumpikrat bei neutraler Reaktion der Flüssigkeit gefällt, doch lassen sich die Protamine des Salmin-, Cyclopterin- und Sturin-Typus leicht vom Histopepton unterscheiden, da sie durch Eiweiß in neutraler oder ammoniakalischer Lösung gefällt werden; das Histopepton dagegen zeigt diese Fällung nicht. (Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen). *Max Müller.*

S. Fränkel: Abbau des Histidins. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1906, 8, 156—162.) — Die Versuche des Verf.'s zeigen, daß bei Behandlung des Histidinchlorhydrats mit Benzoylchlorid und Lauge nach Schotten und Baumann sich keine Verbindung abscheidet, dagegen ist in der Reaktionsflüssigkeit Monobenzoylhistidin enthalten; trotz der Verwendung eines großen Benzoylchloridüberschusses findet somit eine Ringsprengung, wie sie bei Imidazolderivaten erwartet werden mußte, nicht statt. Der Abbau des Histidins unter Eliminierung der primären Aminogruppe auf anderem Wege, als auf dem von Knoop und Windaus eingeschlagenen (Beitr. z. chem. Physiol. 1906, 7, 142), führte zu einer Substanz, die im Schmelzpunkte sich von der Imidazolpropionsäure unterscheidet. Ferner spricht gegen die Imidazolnatur des Histidins noch der Umstand, daß die Silberverbindungen der Pyrimidine in Ammoniak löslich sind; die Imidazole geben flockige Niederschläge mit Silber, die selbst in einem erheblichen Ammoniaküberschuß nur sehr wenig löslich sind, während Histidinsilber in Ammoniak löslich ist. Sowohl die Barytspaltung des Histidins als auch die pyrogene Spaltung führte zu einer Verbindung von der Formel $C_4H_6N_2O_2$, die einen Imidwasserstoff enthält und sonst Säurecharakter zeigt. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure wurde eine Substanz erhalten, die das salpetersaure Salz derselben Verbindung $C_4H_6N_2O_2$ zu sein scheint. Für den Umstand, daß Histidin eine α-Aminosäure ist, spricht die Beobachtung, daß es süßen Geschmack zeigt. Die Versuche, Histidin mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren, führten stets wieder zum Histidindichlorid. Das Histidin erwies sich selbst bei gelinder Kalischmelze als beständig; die Oxydation des Histidins mit Schwefelsäure und Bichromat ergab Essigsäure und Blausäure. *Max Müller.*

E. R. Posner und **W. J. Gies**: Ist Protagon ein Gemisch von Körpern oder eine bestimmte chemische Verbindung? (Journ. Biol. Chem. 1905, **1**, 59—112; Chem. Zentralbl. 1906, I, 767.) — Nach den Ergebnissen

ihrer Untersuchung sind die Verff. der Ansicht, daß das Protagon als ein Gemisch von Substanzen betrachtet werden muß. Die Natur seiner Bestandteile konnte noch nicht festgestellt werden, jedoch sind darin sicher phosphorfreie Körper mit einem oder mit mehreren phosphorreichen vereinigt. Durch Fraktionierung unter Bedingungen, die keine chemische Zersetzung veranlassen konnten, wird das Protagon in Stoffe von sehr verschiedenem Phosphor- und Schwefelgehalt gespalten. Phrenosin, Pseudocerebrin und Cerebrin scheinen miteinander identisch zu sein. Verff. schlagen vor, den Namen Phrenosin beizubehalten. Phrenosin ist wahrscheinlich stets im Protagon vorhanden. Die Cramer'sche Methode zur Darstellung des Protagons (Chem. Zentralbl. 1904, I, 1644) bildet keine Vorteile gegen frühere Darstellungsmethoden. Aus dem frisch niedergeschlagenen reinen Protagon geht in den Äther eine an Phosphor ärmere Substanz über als das ursprüngliche Protagon, während die Ätherextraktion des trockenen „reinen" Protagons die Zusammensetzung desselben nicht beeinflußte. Aus angestellten Versuchen kann geschlossen werden, daß je verdünnter die Lösung des reinen Protagons in 85 %-igem Alkohol ist, desto höher der Phosphorgehalt des durch Gefrieren erhaltenen Produktes ist. Das Paranukleoprotagon ist in seinen chemischen Eigenschaften nicht bestimmter als das Protagon selbst. *Max Müller.*

E. Abderhalden und **Y. Ternuchi**: Studien über die proteolytische Wirkung der Preßsäfte einiger tierischer Organe sowie des Darmsaftes. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 1—14.) — In einer früheren Arbeit haben Verff. festgestellt, daß die Rinderleber sehr aktive proteolytische Fermente enthält, denn ein wässeriger Auszug war imstande d.-l.-Leucylglycin und Glycyl-glycin zu spalten. In vorliegender Abhandlung wurden nicht mehr wässerige Auszüge, sondern Preßsäfte verwendet, die bei einem bis zu 300 Atmosphären ansteigenden Drucke aus der Leber und den Muskeln des Rindes, aus Hundemuskeln, aus Nieren und Lebern des Hundes hergestellt waren. a) Von Leberpreßsaft des Rindes wurden gespalten d.-l.-Leucyl-glycin und Glycyl-d.-l.-Alanin, nicht gespalten wurden Leucyl-leucin (racemisch) und Glycinanhydrid. b) Mit Rindermuskelnpreßsaft konnten gespalten werden: Glycyl-glycin, d.-l.-Leucyl-glycin und Glycyl-d.-l.-Alanin. c) Hundemuskelpreßsaft spaltete Glycylglycin und Glycyl-l-tyrosin. d) Nierenpreßsaft vom Hunde spaltete Glycyl-glycin, dagegen nicht Hippursäure. e) Von Hundeleberpreßsaft wurden gespalten: Glycyl-glycin und Glycyl-l-tyrosin. — Verff. verfolgten dann noch die proteolytische Wirkung ganz reinen Darmsaftes auf Glycyl-glycin und Glycyl-l-tyrosin; in beiden Fällen gelang es eine Spaltung der Peptide herbeizuführen. Aus den Versuchen der Verf. geht hervor, daß der tierische Organismus in seinen Organen über sehr energische proteolytische Fermente verfügt, die wie die entsprechenden Fermente des Pankreassaftes wirken. Der Umstand, daß die verwendeten racemischen Peptide — mit Ausnahme des Leucylleucins — meist asymmetrisch gespalten wurden, beweist, daß eine Fermentwirkung vorlag. Von besonderem Interesse ist es, daß der reine Darmsaft des Hundes gleichfalls sehr aktive proteolytische Fermente aufweist, die sogar Peptide spalten, die dem Pankreassaft ganz zu widerstehen scheinen. *Max Müller.*

E. Abderhalden und **O. Berghausen**: Die Monoaminosäuren von aus Kürbissamen dargestelltem krystallinischem Eiweiß. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 15—20.) — Bei der Hydrolyse des aus Kürbissamen gewonnenen Proteins mit verd. Schwefelsäure, erhielten Verff. folgende, auf 100 g aschefreie, bei 100° getrocknete Substanz berechnete Ausbeuten an Aminosäuren: Glykokoll 0,08 g, Alanin vorhanden, Aminovaleriansäure 0,7 g, Leucin 4,7 g, Prolin 1,7 g, Glutaminsäure 13,4 g, Asparaginsäure 4,5 g, Phenylalanin 2,6 g Tyrosin 1,4 g. *Max Müller.*

E. Abderhalden und **Y. Ternuchi**: Vergleichende Untersuchungen über einige proteolytische Fermente pflanzlicher Herkunft. (Zeitschr.

physiol. Chem. 1906, **49**, 21—25.) Verf. haben mit Hilfe des Glycyl-l-tyrosins Hefepreßsaft, Papayotin und Saft von Nepenthes untersucht. Die Versuche mit Hefepreßsaft ergaben, daß in ihm ein sehr aktives proteolytisches Ferment vorhanden ist, und zwar findet es sich auch dann noch, wenn die Zymase bereits unwirksam geworden ist. Auch Papayotin spaltet Glycyl-l-tyrosin; dagegen erwies sich der Inhalt von Kannen der fleischfressenden Pflanze Nepenthes auf das Peptid unwirksam. Es scheint somit, daß die Nepenthespflanze nicht über ein trypsinähnliches Ferment verfügt.

Max Müller.

E. Abderhalden und **A. Schittenhelm**: Die Wirkung der proteolytischen Fermente keimender Samen des Weizens und der Lupinen auf Polypeptide. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 26—30.) — Verff. prüften, ob die proteolytischen Fermente keimender Samen in gleicher Weise auf Peptide einwirken, wie die entsprechenden Fermente des Tierreiches. Sie benutzten zu ihren Versuchen keimende Weizen- und Lupinensamen, die mit Sand im Mörser zerquetscht, mit Kieselgur zusammengeknetet und bei einem Druck von 300 Atmosphären ausgepreßt wurden. Der so erhaltene Preßsaft war hellbraun gefärbt. Es wurden von ihm bestimmte Mengen zur Lösung von Glycyl-glycin, d.-l.-Leucyl-glycin und Dialanylcystin hinzugefügt. Verff konnten durch den Nachweis von aktiven Aminosäuren in allen Fällen beweisen, daß eine Spaltung stattgefunden hatte. Bei der Verwendung von racemischen Peptiden erfolgte die Hydrolyse asymmetrisch, d. h. es wurde nur die eine Hälfte des Racemkörpers angegriffen. Als Produkte der Hydrolyse treten stets diejenigen aktiven Aminosäuren auf, die in den natürlichen Proteinen enthalten sind. — Es fragte sich nun, ob auch racemische Aminosäuren selbst unter dem Einfluß von Organpreßsäften und von Pankreassaft gespalten werden. Angestellte Versuche zeigten jedoch, daß dies nicht der Fall war. *Max Müller.*

L. B. Stookey: Zur Kenntnis der Eiweißpeptone. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1906, **7**, 590—595.) — Siegfried und seine Schüler haben früher (Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **27**, 335 u. 1902, **35**, 164) die Fällung mit Eisenammoniakalaun in ammonsulfatgesättigter Lösung zur Abscheidung der durch Trypsin und Pepsinverdauung aus Eiweiß und Leim erhältlichen Peptone benutzt. Verf. hat nun eine Durcharbeitung der bei Pepsinverdauung von Blutalbumin erhaltenen Peptone ausgeführt und die erhaltenen Fraktionen durch Darstellung von Benzoyl-, Benzosulfo- und Naphtalinsulfoprodukten weiter in ihre Bestandteile aufzulösen versucht. Bei der Pepsinverdauung von Blutserum während eines Zeitraumes von 14 Tagen gelang es, nahezu sämtliche die Biuretreaktionen darbietenden Peptide („Peptone") aus der die Endprodukte enthaltenden Verdauungslösungen auszufällen und so einer gesonderten chemischen Untersuchung zu unterwerfen, über deren Ergebnisse eingehende Mitteilungen für später vom Verf. in Aussicht gestellt werden. — Verf. hat dann einen 8-wöchigen Pepsinverdauungsversuch angestellt. Die Flüssigkeit enthielt am Ende des Versuches noch primäre und sekundäre Albumosen, sowie den aus salzgesättigter Lösung durch Kupfersulfat und durch Eisenammonalaun fällbaren Körper, ohne daß eine deutliche quantitative Verschiedenheit gegen den ersten 14-tägigen Versuch ersichtlich gewesen wäre. Dagegen ergab sich eine Abweichung darin, daß es nicht gelang, die die Biuretreaktion gebenden Stoffe durch Jodquecksilberkalium völlig auszufällen. Während ferner im ersten Versuch die Menge des in Ammoniumcarbonat leicht und des darin schwer löslichen Anteils als Jodquecksilberniederschlags annähernd gleich war, ergab sich hier nur eine geringe Menge der schwerlöslichen Fraktion. Bei einem mit Pankreas angestellten Vergleichsversuche, der bis nahe zum Verschwinden der Biuretreaktion fortgeführt wurde, ergab sich in der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung nur geringe Fällbarkeit mit Kupfersulfat, ebenso mit Eisenammoniumalaun und Jodquecksilberjodkalium. Auch in diesem Falle war es nicht möglich, mit letztgenanntem Reagens die die Biuretreaktion gebenden Stoffe gänzlich auszufällen. *Max Müller.*

P. A. Levene: Spaltungsprodukte der Proteosen. (Journ. Biol. Chem. 1905, **1**, 45—58; Chem. Zentralbl. 1906, I, 766.) — Verf. unterwarf die Proto- und Heteroalbumose aus Witte-Pepton der Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure und isolierte die Spaltungsprodukte mittels der Fischer'schen Estermethode. Es erwies sich als vorteilhaft, zur Gewinnung der Ester statt Kaliumcarbonat und Natronlauge eine konzentrierte Lösung von Baryumhydrat und pulverisiertes, trockenes Baryumoxyd anzuwenden. Die Hydrolyse von Protoalbumose lieferte Glykokoll, Alanin, Leucin, Prolin, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Tyrosin. Der nach der Skraup'schen Vorschrift nach dem Ausziehen der Aminosäure hinterbliebene Rückstand wurde in heißem Wasser aufgenommen, angesäuert, und mit Phosphorwolframsäure fraktioniert gefällt. Isoliert wurden eine noch nicht näher charakterisierbare amorphe Substanz, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $C_{12}H_{22}N_4O_5$ entsprach, ferner Arginin und Lysin. — Die Hydrolyse der Heteroalbumose lieferte Tyrosin, Glykokoll, Alanin, Prolin Leucin, Asparagin-, Glutaminsäure sowie Spuren von Phenylalanin, Arginin und Lysin. *Max Müller.*

P. A. Levene und **W. A. Beatty**: Über die Spaltung der Gelatine mittels 25%-iger Schwefelsäure. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 247—251.) — Es wurde beabsichtigt, eine vollständige Spaltung der Gelatine mittels Schwefelsäure auszuführen. Zu diesem Zwecke wurden 400 g Gelatine in 3 Liter 25%-iger Schwefelsäure aufgelöst und am Rückflußkühler 12 Stunden gekocht. Es zeigte sich, daß die Hydrolyse nicht vollständig war, und daß das Reaktionsprodukt noch viel Gelatosen enthielt. Um die Aminosäuren zu analysieren, wurden erst die basischen Bestandteile mittels 10%-iger Phosphorwolframsäure entfernt und das Filtrat des Niederschlages in üblicher Weise von der Säure befreit, auf ein kleines Volumen gebracht und mittels konzentrierter Phosphorwolframsäurelösung fraktioniert. Die Fraktionen wurden auf Aminosäuren und auf Prolinglycylpiperacid untersucht. Es zeigte sich, daß alle Fraktionen noch eiweißartige Substanzen enthielten. Um diese zu entfernen, wurde jede Fraktion, nachdem sie von Phosphorwolframsäure befreit war, mit einer Gerbsäurelösung behandelt und bei 2° C einige Tage stehen gelassen. Aus den Versuchen ging hervor, daß bei der unvollständigen Hydrolyse der Gelatine die Aminosäuren in derselben Ordnung vorkommen, wie bei der mäßigen tryptischen Verdauung, denn es treten in beiden Fällen Glykokoll, Leucin, Oxyprolin und Alanin auf; das α-Prolin kommt erst bei tiefgreifender Verdauung und bei der Hydrolyse mit konzentrierten Säuren zum Vorschein. Prolinglycylanhydrid kommt nicht vor. *Max Müller.*

P. A. Levene und **W. A. Beatty**: Analyse der Spaltungsprodukte der Gelatine (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 252—261.) — Der Gang der Analyse baute sich auf auf die Eigenschaft der Aminosäuren, mit Phosphorwolframsäure Verbindungen von verschiedener Beschaffenheit zu bilden, ferner auf die Eigenschaft des Glykokolls, ein mäßig lösliches Pikrat zu bilden und auf die Unterschiede in der Löslichkeit der Kupfersalze der Aminosäuren. — 400 g trockene käufliche Gelatine wurden in 2 l Salzsäure (spez. Gew. 1,20) 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand in so viel Wasser gelöst, daß die Lösung ein Volumen von 6 l ausmachte Diese Lösung wurde mit einer 10%-igen Lösung von Phosphorwolframsäure so lange behandelt, bis sich bei weiterer Zugabe ein Niederschlag nicht mehr bildete. Es waren 13800 ccm des Reagenses, also 1380 g der Säure erforderlich. Der Niederschlag wurde ohne Stehenlassen mittels der Saugpumpe abfiltriert, mehrmals mit Wasser verrieben und wieder filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden von Phosphorwolframsäure befreit, bis zu 1 l eingedampft, zum Sieden erhitzt und in die heiße Lösung 200 g Pikrinsäure eingetragen. Der Niederschlag bestand hauptsächlich aus Glykokoll; das Filtrat enthielt die anderen Säuren. Verff. raten, zur Gewinnung des Oxyprolins die Aminosäuren in die

Kupfersalze überzuführen, die in Wasser und in verd. Alkohol unlöslichen Fraktionen zu entfernen und die in verd. Alkohol löslichen Teile zur Gewinnung des Oxyprolins zu verarbeiten. Die Ausbeute an den verschiedenen Aminosäuren war die folgende: Glykokoll **19,25%**, Alanin 3%, Leucin 6,75%, α-Prolin 6,25%, Oxyprolin **6,4%**, Glutaminsäure 1,75%. *Max Müller.*

Th. B. Osborne und **R. D. Gilbert**: Der Gehalt verschiedener vegetabilischer Eiweißkörper an Glutaminsäure, bestimmt nach der Hydrolyse mit kochender Salzsäure. (Americ. Journ. Physiol. 1906, **15**, 333—356.) — Verff. haben den Gehalt an Glutaminsäure bei einer Reihe von Proteinstoffen der Cerealien, der Leguminosen, der Ölsamen und des Hühnereies bestimmt. Im wesentlichen verfuhren sie bei Bestimmung der Glutaminsäure nach den Angaben von Hlasiwetz und Habermann (Annal. der Chemie 1873, **169**, 150). Gleiche Mengen Proteinsubstanz, Wasser und konz. Salzsäure wurden so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse zu schäumen aufhörte und dann 15 Stunden auf dem Ölbade bei 115—120° gekocht. Die erhaltene Lösung wurde auf etwa $^2/_3$ ihres Volumens eingedampft und in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Bei längerem Stehen bei einer Temperatur von 0° schied sich Glutaminsäure krystallinisch ab, die in Wasser gelöst, mit Tierkohle gereinigt und von Ammoniak befreit wurde. Die Verff. fanden folgende Glutaminmengen: a) Proteinstoffe der Cerealien: Weizen-Gliadin 37,17%, Roggen-Gliadin 33,81%, Hordein aus Gerste 36,25%, Zein aus Mais 16,87%, Leucosin aus Weizen 5,72%, Glutenin 23,42%. b) Proteinstoffe der Leguminosen: Phaseolin aus weißen Bohnen 12,33%, Legumin aus Wicken 16,48%, Vignin aus Vigna catjang 16,89%, Glycinin aus der gelben Sojabohne 19,46%, Glycinin aus japanischen Sojabohnen 17,92%, Conglutin A aus der gelben Lupine 20,96%, Conglutin B aus der gelben Lupine 30,05%, Conglutin aus der blauen Lupine 23,00%. c) Proteinstoffe der Ölsamen: Amandin aus Mandeln 23,14%, Globulin aus Sonnenblumensamen 21,79%, Corylin aus der Haselnuß 17,94%, Globulin aus Ricinussamen 14,50%, Excelsin aus der Paranuß 12,94%, Globulin aus Baumwollsamen 17,59%. Globulin aus Cucurbita maxima 12,35%, Edestin aus Hanfsamen 14,00%. d) Tierische Eiweißstoffe: Kasein aus Kuhmilch 10,77%, Ovalbumin aus Hühnerei 9,01%, Conalbumin aus dem Hühnerei 7,00%. *Max Müller.*

Martin Jacoby: Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente (Biochem. Zeitschr. 1907, **2**, 144—147.) — Verf. hat Versuche über die Ablösung des Trypsins von Fibrinflocken durch Salzsäure angestellt und dabei gefunden, daß Fibrinflocken, die in frisch bereitete $^1/_2$ oder 1%-ige Trypsinlösungen gelegt wurden, Trypsinwirkungen annehmen. Bringt man solche Flocken in eine Chloroformgelatine-Sodamischung, so erkennt man schon bei Brutschranktemperatur die Trypsinwirkung an der Auflösung der Flocken und der Trübung der Gelatine, die beim Erkalten flüssig bleibt. Legt man stark wirksame Trypsinflocken in $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ N.-Salzsäure, so wird die Wirksamkeit der Flocken stark abgeschwächt, bei Verwendung von $^1/_{1000}$ N.-Säure ist diese Abschwächung nur noch sehr gering und hört bei Verwendung von $^1/_{10000}$ N.-Säure ganz auf. Diese Wirkung der Salzsäure beruht wahrscheinlich auf einer Ablösung des Enzyms von den Flocken. Durch die Behandlung der Flocken mit Salzsäure quellen sie stark auf, behalten aber die Fähigkeit, Fermente zu fixieren. Verf. untersuchte ferner, wie sich an Fibrinflocken fixierte Fermente gegenüber der antifermentativen Wirkung des Blutserums verhalten. Bei geeigneter Versuchsanordnung war eine Wirkung des Blutserums nachweisbar. Da diese Wirkung auch dem dialysierten Blutserum zukommt, so ist sie nicht auf eine Funktion der sogenannten Pseudo-Antikörper zurückzuführen. Wie die Fibrinflocken nur aus einer Fermentlösung von hinreichender Konzentration Enzym in merklicher Menge

fixieren, so ist auch eine bestimmte Menge Antiferments nötig, um die Fermentflocken unwirksam zu machen. Verf. hat endlich noch Versuche über den Nachweis peptischer und tryptischer Fermente durch die Aufhellungsmethode angestellt und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: Wenn man Rinder- oder Kaninchenserum mit Wasser auf das Dreifache verdünnt und aufkocht, so erhält man eine dicke trübe Flüssigkeit, die durch Pepsin oder Trypsin bei geeigneter Versuchsanordnung schnell geklärt wird. Das Blutserum braucht nicht frisch zu sein, man kann auch mit Chloroform aufbewahrtes benutzen. Bei diesen Versuchen machte Verf. noch folgende Beobachtung: Setzt man zu dem trüben Rinderserum gleiche Mengen Salzsäure und Wasser, aber steigende Pepsinmengen, so werden die Proben mit dem größten Pepsingehalt zuerst geklärt, allmählich folgen die anderen. Die Klärung bleibt aber nicht dauernd bestehen, vielmehr beginnen zunächst die zuerst geklärten Proben sich wieder zu trüben, dann nach und nach die übrigen. Kocht man die wasserklaren Proben in dem Stadium der Klärung auf, so bleiben sie dauernd klar, die wieder getrübten geben in der Siedehitze ein Koagulat, während die Proben ohne Ferment, die nur Säure enthalten, durch Erhitzen zum Teil geklärt werden. *Max Müller.*

H. Reichel und **K. Spiro**: Fermentwirkung und Fermentverlust. II. Mitteil. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. 1906, 7, 479—484.). — Verff. haben früher gezeigt, daß das Labferment bei seiner Wirkung an Wirksamkeit einbüßt, daß dieser Verlust jedoch nicht auf die Wirkung selbst, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Verteilung des Fermentes zwischen Käse und Molke zu beziehen ist. Auch war zu berücksichtigen, daß die Gegenwart anderer Stoffe einen nicht geringen Einfluß ausübt. Da nun das zu den ersten Versuchen verwendete Labpräparat beträchtlich kalkhaltig war (0,5 % CaO), so war es möglich, daß hierdurch der Verlauf der Absorptionskurve beeinflußt worden war. Verff. haben daher zu den vorliegenden Versuchen eine 4%-ige filtrierte Lösung des Witte'schen Labpulvers in 0,9 %-ige Kochsalzlösung oder in Labungsmolke, von denen sich das erstere als nahezu kalkfrei (0,006 % CaO) erwies, verwendet. Die Ergebnisse der Versuche zeigen, daß bei Anwendung solcher kalkarmen Lablösungen der Wirksamkeitsverlust nach der Labung bei verschiedenen Labmengen prozentisch derselbe ist. Dies bedeutet bei der Annahme einer Verteilung des Labs zwischen Käse und Molke, daß sie nach einem konstanten Faktor verläuft; an Stelle des bei den früheren Versuchen einzuführenden Exponenten $^{8}/_{5}$ tritt hier der Wert 1, sodaß die einfachste Form des Verteilungssatzes vorliegt. Nur bei sehr geringen Labmengen ändert sich der Verlustwert uud zwar immer in derselben Art, indem er in beträchtlichem Grade zunimmt. Um den Einfluß des Kalkes auf die Labverteilung kennen zu lernen, haben Verff. eine weitere Reihe von Versuchen in der Art angestellt, daß sie einerseits die Lablösung mit Chlorcalcium derart versetzten, daß das Verhältnis Lab zu Chlorcalcium in der Probe konstant war, andererseits zu verschieden labhaltigen Proben gleiche Mengen Chorcalcium hinzufügten. In allen kalkhaltigen Proben war der Wert des Verlustes bedeutend erhöht, in den Proben, wo die Calciummenge konstant war (0,2 % $CaCl_2$), stieg die Verlustzahl schon bei höherer Labkonzentration und relativ stärker als in den chlorcalciumfreien Proben. Der Verlust nahm also nicht nur mit der Menge des Calciumchlorids, sondern auch mit dem Verhältnis Calciumchlorid zu Lab zu. Die Verff. halten es für erwiesen, daß bei Abwesenheit störender Salze der Verlust an Ferment bei der Labwirkung durch den Verteilungssatz in seiner einfachen Form erklärt wird. Verff. haben weiter den Einfluß gerinnungsbefördernder (Chlormagnesium) und gerinnungshemmender (Harnstoff, Rhodankalium, Glycerin) Stoffe auf die Verteilung geprüft und dabei gefunden, daß dem Chlormagnesium ein ähnlicher, jedoch schwächerer Einfluß auf die Verteilung zukommt wie dem Chlorcalcium, während die Wirkung auf die Gerinnungsdauer bei beiden Salzen nahezu

die gleiche ist. Das Rhodankalium bewirkt eine geringe Erhöhung des Verlustes, ansteigend mit dem Verhältnis des Fermentes zum Salz. Glycerin- und Harnstoff hingegen erhöhen den Verlust sehr beträchtlich, der jedoch unabhängig von der Labkonzentration bleibt. *Max Müller.*

H. Reichel und **K. Spiro**: Beeinflussung und Natur des Labungsvorgangs. I. Mitteilung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1906, **7**, 485—507.) — Verff. sind bei ihren Versuchen von der Absicht ausgegangen, das chemische Gefüge der Milch durch das Verdünnungsmaterial so wenig als möglich zu stören, was von der Anwendung der Molke am leichtesten zu erhoffen war. Sie verwendeten eine Molke, aus der das Casein durch sehr langsame Labung entfernt war. Die Versuche mit Milchverdünnungen bis zu 2 % zeigten, daß die Differenz der Gerinnungszeiten verdünnter Milch gegenüber konzentrierter der Differenz der Verdünnungszustände (Volumen zu Milch) annähernd einfach proportional war. Nur bei extremen Labkonzentrationen fanden Verff. Abweichungen von diesem Gesetz; ferner gerinnen Proben, in denen Ferment und Milch stark verdünnt wird, in etwas kürzerer Zeit als dem Gesetz entspricht. Bei sehr starken Labkonzentrationen und geringer Milchverdünnung fällt die Gerinnungszeit in den verdünnten Milchproben kürzer aus als in den weniger verdünnten. Werden kalkhaltige Lablösungen verwendet, so tritt bei gewissen mittleren Labkonzentrationen eine Konstanz der Gerinnungszeit ein. Weitere Versuche zeigten, daß der Einfluß des Calciumchlorids auf die Gerinnungszeit einfach proportional der Differenz der reziproken Zeitwerte ist, jedoch hat dieses Gesetz für höhere Calciumchloridkonzentrationen keine Gültigkeit, vielmehr tritt dann mit steigendem Kalkgehalt eine Zunahme der Gerinnungszeit ein. Endlich wurde noch der Einfluß anderer Zusätze auf den Labungsvorgang geprüft. Es wurden untersucht: Rhodankalium, Glycerin, Harnstoff, Glykokoll, Alkohol, Lecithin, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Natriumnitrat, Bromkalium, Natriumsulfat. Diese Zusätze wurden alle in isotonischer Lösung verwendet und ihre Wirkung mit der von Molkenverdünnungen verglichen. Es zeigte sich, daß Magnesiumchlorid die Labwirkung ganz ähnlich stark wie Calcium- und Baryumsalze verkürzt. Sulfate wirken hemmend oder weniger befördernd. Rhodankalium wirkt zeitverlängernd. Durch Mischung von Rhodankalium und Chlorcalcium konnte ein Verdünnungsmittel hergestellt werden, das in seiner Wirkung vollkommen der Molke entsprach. Hemmend wirken Glykokoll, Alkohol, Glycerin, schwach fördernd das Lecithin. Die Wirkung aller dieser Stoffe ist im wesentlichen vom Labgehalt unabhängig. Ganz anders verhalten sich die Zuckerarten und der Harnstoff. Hier wurde die Funktion Lab zur Zeit nicht unwesentlich geändert und zwar so, daß die Zeitwerte bei hoher Labkonzentration beträchtlich höher waren als für die Vergleichskurve. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *Max Müller.*

H. Reichel und **K. Spiro**: Beeinflussung und Natur des Labungsvorganges. II. Mitteilung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1906, **8**, 15—26.) — Während die Verff. in ihrer ersten Versuchsreihe (vergl. das vorstehende Referat) die Abhängigkeit des Labungsvorganges von verschiedenen Bedingungen festzustellen versuchten, haben sie in vorliegender Arbeit sich die Aufgabe gestellt, in das Wesen des Prozesses und seiner Gesetze einzudringen. Dies schien ihnen möglich durch die Beobachtung der physikalischen Zustandsänderungen der Milch während der Labung, dann aber auch dadurch, daß versucht wurde, durch äußere Eingriffe die beiden Vorgänge voneinander zu trennen. Die nach der ersgenannten Richtung vorgenommenen Versuche zeigten, daß weder in der zeitlichen Gesetzmässigkeit noch in der allmählichen Zustandsänderung ein durchgreifendes Unterscheidungsmerkmal der Fällung durch Lab und derjenigen durch Agentien, wie z. B. Salz und Hitze erblickt werden kann. Der zweite der oben angegebenen Wege zur Untersuchung des Verhältnisses von Umwandlungs-

und Koagulationszeit liegt in dem Versuche einer zeitlichen Trennung der Vorgänge Nach der allgemein gültigen Auffassung geht der Labungsprozeß in der Kälte ebenso vor sich wie in der Wärme, führt jedoch nicht zur Koagulation. die erst bei entsprechender Temperatursteigerung in der zur Erwärmung nötigen Zeit eintreten soll, vorausgesetzt, daß in der Kälte die für den Prozeß erforderliche Zeit verstrichen ist. Verff. versuchten durch Zusammenbringen von Lab und Milch in der Kälte, zu einer Trennung der beiden Vorgänge zu kommen, doch erwiesen sich die Zeiten, welche zur Koagulation von in der Kälte gelabten Proben in der Wärme notwendig waren. als abhängig von den Mengenverhältnissen von Milch und Lab. Es zeigte sich durch die Versuche, daß es sich in der Kälte um die Unterbrechung eines einheitlichen Vorganges, nicht aber um eine Trennung von zwei Vorgängen handelt. Es wird also in der Kälte selbst durch die größten Labmengen jener thermolabile Punkt nicht erreicht, der oberhalb 20° durch jede Labmenge in entsprechender Zeit erreicht werden kann. *Max Müller.*

Delezeune, H. Mouton und **E. Pozerski**: Über anormales Verhalten einiger durch Papain hervorgerufenen Proteolysen (Compt. rend. 1906, **142**, 177—179.) — Wenn man Papain zu rohem Eiweiß oder zu Blutserum setzt, mit Essigsäure schwach ansäuert und das Gemisch auf eine Temperatur von 100° erhitzt, so gerinnen die Eiweißkörper zum größten Teil nicht mehr. Die Menge der umgewandelten Eiweißsubstanz ist der Quadratwurzel der zugesetzten Fermentmenge proportional. Kocht man jedoch die Papainlösung vor dem Zusatz, so wird die Wirkung aufgehoben. Das Filtrat der koagulierten Eiweißkörper enthält überwiegend sekundäre Albumosen und geringe Mengen Peptone. Erhitzt man das aus Albumin und Papain bestehende Gemenge nicht auf 100°, sondern auf 20 oder 40°, so findet man, daß die Reaktion nicht vorgeschritten ist, sondern sich im Gegenteil verringert hat. Verff. schließen aus ihren Versuchen, daß die Menge der durch Hitze gerinnbaren Eiweißstoffe sowie die Abnahme der verdauten Stoffe abhängt von der Zeitdauer, während welcher Eiweiß und Ferment in Berührung gewesen sind. *Max Müller.*

T. Krasnosselsky: Einige Bemerkungen über das Histopepton. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 322—323.) — Verf. hat einige Organe auf Histopepton nach folgendem Verfahren untersucht: Das betreffende Organ wurde zerkleinert und mit 1—2%-iger Schwefelsäure im Schüttelapparat ausgezogen, die Flüssigkeit koliert und mit der dreifachen Menge Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und mit Alkohol und Äther von Wasser befreit. Das so gewonnene Produkt wurde einige Tage der Einwirkung von Pepsinsalzsäure ausgesetzt. Aus dem Verdauungsprodukt wurde nach Neutralisation und Filtration das Histopepton durch Zusatz von Natriumpikrat bei Gegenwart von Äther im Schütteltrichter ausgefällt, und das Pikrat durch Äther bei Gegenwart von Schwefelsäure von der Pikrinsäure befreit. Das so erhaltene Sulfat wurde mit der dreifachen Alkoholmenge ausgefällt, in Wasser gelöst, wiederum mit Alkohol gefällt und mit Hilfe von Alkohol und Äther getrocknet. In einigen Fällen wandte Verf. folgendes Reinigungsverfahren an: Das Sulfat wurde in Wasser gelöst, mit Baryt neutralisiert, filtriert und mit Salpetersäure angesäuert. Nunmehr wurde die Lösung nach dem Silber-Baryt-Verfahren gefällt und der Niederschlag bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelsilber abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Tierkohle entfärbt, mit Alkohol gefällt und diese Fällung ein zweites Mal wiederholt. Nach dem letzteren Verfahren gelang es dem Verf., aus den Testikeln des Kabeljau und aus der Milz Histopeptonsulfat darzustellen. Das Sulfat aus den Fischtestikeln enthielt 14,06% Schwefelsäure und 16,78% Stickstoff. Das aus der Milz erhaltene Sulfat ergab 13,97% Schwefelsäure und 16,87% Stickstoff. Hiernach berechnet sich der Stickstoffgehalt für das freie Histopepton im ersteren

Falle auf 19,50, im letzteren auf 19,70 % Stickstoff. Auch in der Leber, den Lymphdrüsen und der Darmschleimhaut konnte Histopepton nachgewiesen werden, dagegen gelang dies nicht bei dem Knochenmark. Am reichsten war die Ausbeute aus der Milz, am geringsten aus der Leber. *Max Müller.*

C. Schumoff-Simanowski und **N. Sieber**: Das Verhalten des Lecithins zu fettspaltenden Fermenten. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 26—30.) — Die Ergebnisse der Untersuchung waren folgende: Das Lecithin wird durch Pankreas- bezw. Magensteapsin gespalten. Die Spaltung wird am stärksten durch Pankreassteapsin bezw. das im Pankreassafte enthaltene Steapsin, weniger energisch durch das fettspaltende Ferment des Magens und des Magensaftes hervorgerufen. Pflanzliche Fermente und besonders das aus Samen von Ricinus communis dargestellte sind ebenfalls imstande, Lecithin und zwar in gleicher Weise durch Abspaltung der Fettsäuren zu zerlegen. Durch das fettspaltende Ferment des Blutes oder Blutserums bezw. durch die Serolipase von verschiedenen Tieren wird dagegen das Lecithin nicht angegriffen. Durch dieses negative Verhalten gegenüber dem Lecithin ist die Lipase von anderen lipolytisch wirkenden Enzymen zu unterscheiden. *Max Müller.*

Porcher: Berechnung der Laktosemenge, welche in einer Lösung dieses Zuckers unter der Einwirkung von Laktase zersetzt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris 1905, [3], **33**, 1285—1295.) — Laktose kann durch Einwirkung von Hitze, von verdünnten Säuren oder auch unter dem Einfluß von Laktase in Glykose und Galaktose gespalten werden. Die Aktivität einer Laktaselösung läßt sich nur durch genaue Bestimmung der Menge des bei der Zersetzung von Laktose gebildeten Gemisches von Glykose und Galaktose d. h. durch Berechnung der innerhalb einer gegebenen Zeit durch Laktase angegriffenen Laktose schätzen. Hierzu hat man bisher vier verschiedene Methoden benutzt, die von Brachin in seiner Arbeit „Über Laktase" (Thèse de l'Université de Paris 1904) einer näheren Kritik unterzogen worden sind. — Die erste Methode beruht auf der Zunahme des Drehungsvermögens einer Lösung, in welcher die Laktose nur teilweise gespalten ist; sie leidet nach Brachin an dem Übelstand, daß die Nichtinnehaltung einer genauen Temperatur sowie der geringste Irrtum beim Ablesen der Drehung bedeutende Fehler bei der Berechnung zur Folge hat. Man hilft sich zwar in der Praxis damit, daß man möglichst lange Polarsationsrohre und sehr konzentrierte Lösungen verwendet; indessen ist trotzdem der Unterschied zwischen der Ablenkung der Lösung vor und nach der Hydrolyse meistens so gering, daß sie einen bestimmten Schluß kaum zuläßt. — Die zweite Methode benutzt die Verschiedenheit der Löslichkeit der Phenylosazone der Laktose einerseits und der Glykose und Galaktose andererseits in siedendem Wasser; während nämlich das betreffende Osazon der Laktose sich in siedendem Wasser löst, sind Galaktosazon und Glykosazon darin beinahe unlöslich. Wie Verf. indessen bereits früher gezeigt hat (Bericht des 5. Kongresses f. angew. Chemie, Berlin, 1903), wird die Löslichkeit der Osazone der Glykose und der Galaktose durch die Anwesenheit des Laktosazons in so hohem Grade beeinflußt, daß die ersteren, wenn ihre Menge unter 20 % beträgt, mit den letzteren in dem siedenden Wasser gelöst bleiben. Auch diese Methode ist daher nicht allgemein anwendbar. — Das dritte Verfahren beruht darauf, daß durch Oxydation der drei Zuckerarten mittels Jods die entsprechenden einbasischen Säuren gebildet werden und daß hierzu um so mehr Halogen erforderlich ist, je größer die Menge der hydrolysierten Laktose ist. (Methode von Romijn; Zeitschr. analyt. Chem. 1897, **36**, 349.) — Auch diese Methode führt nach den Untersuchungen Brachin's nur zu befriedigenden Ergebnissen, wenn sie gleichzeitig mit den drei anderen angewendet wird. — Die vierte Methode endlich beruht auf der Vergrößerung des Reduktionsvermögens einer der Spaltung unterworfenen Laktoselösung. Für die Anwendung dieser Methode ist

es vor allen Dingen erforderlich, das Reduktionsvermögen der einzelnen Zucker (Laktose, Glykose, Galaktose) oder vielmehr das Verhältnis des Reduktionsvermögens des Laktosehydrats zu dem des sich daraus bildenden Gemisches von Glykose und Galaktose genau zu kennen. Nach Bourquelot und Grimbert (Journ. Pharm. Chim. 1889, **19**, 465) beträgt dieses Verhältnis $\frac{131,4}{100}$, während Brachin dasselbe zu $\frac{130,2}{100}$ fand. — Verf. hat nun diese Angaben auf ihre Richtigkeit geprüft, indem er Laktose einerseits mit Säuren, andererseits mittels Laktase hydrolysierte und das Reduktionsvermögen der betreffenden Lösungen in den verschiedenen Stadien der Hydrolyse gegenüber Fehling'scher Lösung bestimmte. Hierbei fand er, daß das Verhältnis des Reduktionsvermögens der völlig hydrolysierten Laktoselösung zu dem der nicht hydrolysierten ein verschiedenes war, je nachdem Säuren oder Laktase zur Spaltung verwendet wurden. In ersterem Falle betrug der Wert etwa $\frac{129}{100}$, im letzteren dagegen $\frac{131,7}{100}$, woraus geschlossen werden kann, daß bei der Hydrolyse durch Säuren etwas Zucker zerstört wird und daß Laktase die Laktose vollständig in ihre beiden Hexosen, Glykose und Galaktose, zu spalten vermag. — Verf. erläutert sodann zum Schluß, wie es möglich ist, in irgend einem Stadium der Spaltung aus dem Verhältnis des Reduktionsvermögens einer nichtangegriffenen Laktoselösung zu dem einer solchen, bei der die Spaltung bereits im Gange ist, die Größe der Spaltung nach einer bestimmten Zeit bis annähernd auf 2—3 % zu schätzen. Dies geschieht vermittels einer Kurve, die erhalten wird, indem man auf eine horizontale Linie 31 in 7 Teile geteilte Abszissen aufträgt, am Ende derselben eine in 100 Teile geteilte Senkrechte errichtet und deren Endpunkt mit dem Ausgangspunkt der horizontalen Linie verbindet. Von den auf letztere aufgetragenen Abszissen entspricht eine jede einem der zwischen $\frac{101}{100}$ und $\frac{131,7}{100}$ liegenden Verhältnisse. Findet man nun z. B., daß das Verhältnis des Reduktionsvermögens einer nicht angegriffenen Laktoselösung zu dem einer in Spaltung befindlichen gleich $\frac{108,7}{100}$ ist, so errichtet man auf der Teilung 8,7 der Horizontalen eine Senkrechte und zieht von dem Punkt aus, an dem diese Senkrechte die Kurve schneidet, eine Parallele bis an die in 100 Teile geteilte Koordinate. Die an dem Schnittpunkt der beiden letzten Linien befindliche Zahl gibt dann direkt in Prozenten die Größe der durch die Laktase nach einer bestimmten Zeit bewirkten Spaltung an. — In ähnlicher Weise läßt sich auch die Aktivität anderer Enzyme, z. B. die der Maltase bei der Einwirkung auf Maltose messen. *A. Oelker.*

M. Scholtz: Die Erforschung der chemichen Konstitution der Eiweißstoffe und die synthetischen Versuche zu ihrer Darstellung. (Pharm. Ztg. 1906, **51**, 543—545.)

Albert Morel: Verknüpfung der sich von den Albuminen ableitenden Aminosäuren. (Compt. rend. 1906, **143**, 119—121; Chem. Zentrbl. 1906, II, 671.)

A. E. Taylor: Über Polymerisation von Globulin. (Journ. of Biol. Chem. 1906, **1**, 345—354; Chem. Zentrbl. 1906, I, 1790.)

M. Nicloux: Studien über Enzymwirkung. Lipase. (Proc. Roy. Soc. London 1906, **77**, B, 454; Chem. Zentrbl. 1906, I, 1556.)

J. Hoeing Kastle: Über die Stabilität der Oxydasen und ihr Verhalten gegen verschiedene Reagenzien. (Publ. Health. and Marine-Hospit. Service of the U. S. Hyg. Lab. Bull. No. 26, 7—22; Chem. Zentrbl. 1906, I, 1554—1555.)

J. H. Kastle: Die Wirkung von Ozon und anderen oxydierenden Agenzien auf Lipase. Publ. Health and Marine-Hosp. Service of the U. S. Hyg. Labor. Bull. No. 26, 37—41; Chem. Zentrbl. 1906, I, 1555—1556.)

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

R. Krimberg: Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. V. Zur Frage über die Konstitution des Carnitins. (Zeitsch. physiol. Chem. 1906, **49**, 89—95.) — Verf. hat durch vorliegende Arbeit feststellen können, daß das Carnitin ein Abkömmling des Trimethylamins ist, bezw. daß es die Gruppe des Trimethylamins enthält. Dadurch wird das Carnitin in nahe Beziehung zu der wichtigen Cholin- bezw. Betainreihe gebracht. — Es zeigte sich bei der Untersuchung, daß beim Erhitzen mit Wasser bis 150° die Spaltung des Carnitins nicht bis zu Ende geht. Deswegen wurde ein zweiter Versuch veranstaltet, wobei die Lösung des Carnitins mit Ätzbaryt in Einschmelzröhren erhitzt wurde, wodurch die Base völlig gespalten wurde. Als auffallend hebt Verf. ferner hervor, daß verschiedene Präparate von Trimethylamingolddoppelsalz bei verschiedenen Temperaturen schmelzen bezw. sich zersetzen können, und daß der Unterschied zwischen den Schmelz- bezw. Zersetzungstemperaturen verschiedener Präparate zuweilen sehr groß sein kann. Vor allem aber muß darauf hingewiesen werden, daß zur Identifizierung der Substanzen (z. B. des Trimethylamingoldchlorids) nur die Analyse Aufschluß geben kann, die Bestimmung des Schmelz- oder des Zersetzungspunktes dagegen völlig nutzlos ist. Die in der Literatur vorhandenen Angaben, die sich auf diesen Gegenstand beziehen, sind ebenfalls sehr verschieden. *Max Müller.*

Fr. Kutscher: Zur Kenntnis des Novains. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 47—49 u. 484.) — Durch Destillation mit Baryt wird Novain gespalten. Man kann daraus den gesamten Stickstoff in Form von Trimethylamin abdestillieren. Verf. verfuhr dabei wie folgt: In einen Fraktionskolben wurden 50 g festes, krystallwasserhaltiges Baryumhydrat gegeben und darauf 1,07 g Novainchlorid aufgetropft, die in 10 ccm Wasser gelöst waren. Dann wurde vorsichtig erhitzt und das Destillat in konzentrierter Salzsäure aufgefangen. Die Destillation wurde festgesetzt, bis das starke Schäumen aufhörte und der Rückstand des Kolbens zu einer wenig feuchten Masse eintrocknete. Nach dem Erkalten wurden 10 ccm Wasser in den Kolben gegeben und von neuem destilliert, bis der Baryt trocken zu werden begann. Diese Destillationen wurden unter jedesmaliger Zugabe von 10 ccm Wasser so lange (12-mal) wiederholt, bis mit dem Destillat keine flüchtigen Basen mehr übergingen. Das in Salzsäure aufgefangene Destillat wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt und mit 30% Goldchloridlösung ausgefällt. Der reichliche Niederschlag wurde durch Erhitzen der Mutterlauge zur Lösung gebracht. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied er sich in schönen, gelben, glänzenden Krystallen ab, die aus Trimethylaminchloraurat bestanden. Aus der gewonnenen Menge dieses Körpers (96% der theoretischen Ausbeute) konnte angenommen werden, daß die Spaltung des Novains quantitativ vor sich gegangen war. Das Cholin und Neurin verhalten sich unter denselben Bedingungen wie das Novain. Auch sie liefern als einziges Destillationsprodukt Trimethylamin und es ist demnach nicht zweifelhaft, daß das Novain den Cholinbasen zugerechnet werden muß. Es ist wahrscheinlich ein höheres Homologes des Muscarins. Die nahe Beziehung des Oblitins zum Novain ist vom Verf. durch Tierversuche und Spaltung des Oblitins mittels Bakterien erwiesen worden. Es hat sich dabei als einziges stickstoffhaltiges Spaltungsprodukt eigentlich nur Novain darstellen lassen. Damit ist der Zusammenhang des Oblitins mit den Cholinbasen ebenfalls erwiesen und es muß angenommen werden, daß im Oblitin zwei miteinander verkuppelte Novainreste vorhanden sind. Aber auch der Destillationsrückstand enthält ein charakteristisches Spaltungsprodukt des Novains, das wahrscheinlich Crotonsäure ist. Um die Säure darzustellen, nimmt man den Rückstand mit heißem Wasser auf, entfernt das überschüssige Baryum durch Kohlensäure, engt die Flüssigkeit stark ein und übersäuert sie mit Schwefelsäure. Sie wird darauf mit Äther erschöpft, der

nach dem Verdunsten die deutlich nach Buttersäure riechende Säure zurückläßt. — Zu der von Krimberg ausgesprochenen Vermutung, daß das Novain mit dem ebenfalls in Liebig's Fleischextrakt entdeckten Carnitin identisch sei, bemerkt Verf., daß er bisher keine Veranlassung habe, weder an der Formel des Novains noch an dem Namen dieser Base etwas zu ändern. *Max Müller.*

E. Pflüger: Die Ausführungsbestimmungen zum Reichs-Fleischbeschaugesetze vom 30. Mai 1902, betreffend den Nachweis des Pferdefleisches müssen schleunigst geändert werden. (Pflüger's Arch. 1906, **113**, 465—479.) — Verf. wendet sich gegen die Ausführungsbestimmungen des Fleischbeschaugesetzes zum Nachweis des Pferdefleisches. Diesen Bestimmungen scheine die Ansicht zugrunde zu liegen, daß Pferdefleisch bedeutend mehr Glykogen enthalte als das Fleisch anderer Schlachttiere. Diese Meinung ist jedoch eine irrtümliche, da z. B. Rindfleisch oft ebensoviel Glykogen enthält als Pferdefleisch. Es ist nicht zweifelhaft, daß der Glykogengehalt von dem Ernährungszustand des betreffenden Schlachttieres abhängt. Nach Ansicht des Verf.'s ist daher das Verfahren von Niebel zur Bestimmung des Glykogengehaltes und Erkennung von Pferdefleisch als unbrauchbar zu verwerfen, dagegen ermöglicht das biologische Verfahren von Uhlenhuth eine sichere Erkennung des Pferdefleisches. *Max Müller.*

Ostertag: Zum Nachweis des Pferdefleisches nach den Ausführungsbestimmungen zum Reichsfleischbeschau-Gesetz. (Zeitschr. Fleisch- und Milchhyg. 1906, **16**, 365—368.) — Verf. bemerkt zu den obigen Ausführungen Pflüger's, daß die Ausführungsbestimmungen Dd zum Fleischbeschaugesetz zum Nachweise des Pferdefleisches außer der Glykogenbestimmung, die Feststellung der Refraktionszahl und nötigenfalls auch die der Jodzahl vorschreiben. Er glaubt daher nicht, daß die genannten Ausführungsbestimmungen zu den von Pflüger angenommenen Irrtümern führen können, selbst wenn dem Glykogennachweise die geschilderten Mängel anhaften würden. Bei einer Neubearbeitung der betreffenden Ausführungsbestimmungen empfiehlt Verf. an Stelle des Brücke-Külz'schen, das Pflüger'sche Verfahren zum Nachweise von Pferdefleisch zu setzen. Auch das biologische Verfahren gebe bei richtiger Anwendung zuverlässige Werte. *Max Müller.*

E. Carlinfanti und **A. Manetti**: Untersuchung über Konservenfleisch. (Arch. di Farmacol. sperim. e Scienze affini 1905, 4, Heft 7—8; Chem. Zentrbl. 1905, II, 1549.) — Zur Untersuchung gelangte durch einstündiges Erhitzen mit Wasserdampf bei 120,5° konserviertes Büchsenfleisch aus einer italienischen militärischen Anstalt. Die Proben waren unverdorben und enthielten in der natürlichen Substanz: Wasser 59,87—73,32 %, Gesamtstickstoff 2,59—3,43 %, davon in Wasser löslich 0,576 — 1,147 %, Ammoniakstickstoff 0,027 — 0,078 %, Leimstickstoff 0,347—0,849 %, Fett 5,67—19,01 %, Asche 1,42—2,45 %; in der Trockensubstanz: Gesamtstickstoff 7,80—12,14 %, Fett 21,21—47,31 %, Asche 4,12—7,44 %. Bei der künstlichen Verdauung mit Pepsin zeigte das Büchsenfleisch ebenso wie gekochtes Fleisch gegenüber frischem Ochsenfleisch einen größeren Widerstand gegen die Verdauung. *A. Scholl.*

A. Wingler: Schmidt's Original-Pöckelsalz. (Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes Konstanz 1906.) — Das zum Röten des Fleisches bestimmte Präparat bestand aus einer Mischung von Salpeter und Kochsalz. *C. Mai.*

A. Behre: Fleischkonservierungsmittel. (Pharm. Centrh. 1907, **48**, 486.) — Dr. Keppler's nicht rötendes Erhaltungspulver enthielt 11,99% Natriumbenzoat. — Cytrolal bestand aus technisch reiner Benzoesäure. — Natriumsulfit wurde unter der Bezeichnung Scheuersand vertrieben. *C. Mai.*

H. Schlegel: Wurstfärbung. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1906, 8—9.) — Bei einer Thüringer Streichwurst mit eigentümlicher gleichmäßiger Fleischfarbe färbte sich die Schnittfläche nach kurzer Zeit schön rot. Konservierungsmittel, insbesondere Sulfite waren nicht vorhanden. Beim Auskochen der Wurstmasse mit 50%-igem Alkohol wurde eine rote Lösung erhalten, die beim Abdampfen in der Porzellanschale einen blauvioletten Rand hinterließ. Beim Ausziehen der entfetteten Wurstmasse mit 10%-iger Natriumsalicylatlösung wurde eine auffallend rotgefärbte Lösung erhalten; der Farbstoff war daraus aber nicht auf Wolle, Baumwolle oder Seide fixierbar. Die Wurst war anscheinend mit einer Farbbase versetzt, aus der sich erst bei Zutritt des Luftsauerstoffes der Farbstoff entwickelt. *C. Mai.*

Oliver E. Closson: Die Ausscheidung des Kreatinins. (Amer. Journ. Physiol. 1906, **16**, 252—267; Chem. Zentrbl. 1906, II, 263.)

Patente.

Dr. Gustav Wendt in Steglitz: Verfahren zum Reinigen von gesalzenen Därmen, insbesondere zum Entfernen der sogenannten Rostflecke. D.R.P. 173742 vom 3. August 1904. (Patentbl. 1906, **27**, 2042.) — Die sogenannten Rostflecke der Därme, welche sich allmählich beim Lagern in den Fässern bilden, bestehen in der Hauptsache aus dichten, kompakten Ablagerungen auf der Darmwand, deren Ursache in bakteriellen Prozessen (Eisenbakterien) liegt. Nach vorliegender Erfindung werden nun diese Rostflecke dadurch beseitigt, daß man die Därme zunächst mit Kalkmilch, dann mit einer wässerigen Lösung einer reduzierenden Säure (z. B. schweflige, phosphorige Säure etc.) und schließlich nochmals mit Kalkmilch, eventuell unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Salpeter, Natriumsuperoxyd etc.) behandelt.

Dr. Gustav Wendt in Steglitz: Verfahren zum Reinigen gesalzener Därme, insbesondere zum Entfernen der sogenannten „Rostflecke". D.R.P. 173743 vom 28. Februar 1905. Zusatz zum Patent 173742 vom 3. August 1904. (Patentbl. 1906, **27**, 2042.) — Das Verfahren des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß dem reduzierenden Bade etwas Glycerin zugesetzt wird. Hierdurch wird einerseits die Darmwand geschmeidig erhalten, andererseits die schnelle Oxydation der reduzierenden Agentien durch den Sauerstoff der Luft aufgehalten.

Otto Schneider in Nürnberg: Verfahren zur Herstellung von Leim oder Gelatine. D.R.P. 178770 vom 25. Juni 1904. (Patentbl. 1907, **28**, 423.) — Knochen, Leimleder oder andere leimgebende Rohmaterialien werden mit Lösungen von phosphorsauren Salzen, insbesondere von phosphorsaurem Natron getränkt, was mit oder ohne Druck, erforderlichenfalls auch im Vakuum vorgenommen werden kann. Hierauf werden die Materialien mit stark verdünnter Schwefelsäure ein oder mehrere Male behandelt und dann in bekannter Weise auf Leim oder Gelatine weiter verarbeitet. — Die so erhaltenen Leimbrühen besitzen die ganz hervorragende Eigenschaft, noch nach mehrwöchentlichem Aufbewahren eine feste und nicht in Zersetzung übergegangene Gallerte zu zeigen.

C. C. Schirm in Berlin: Verfahren zur Herstellung einer Leimformmasse aus mit Salicylsäure versetztem Glycerinleim. D.R.P. 175352 vom 18. Mai 1905. (Patentbl. 1907, **27**, 2313.) — Die Leimformmasse wird dadurch erhalten, daß man eine Glycerin-Leimlösung in der Wärme mit einer Lösung von Guttapercha oder Kautschuk in Leinöl verrührt. — Die so erhaltene Masse zeigt nach dem Erkalten neben der Eigenschaft des Nichteintrocknens und Nichtfaulens einen ganz bedeutenden Widerstand gegen Wasseraufnahme. Die einzelnen Bestandteile der Masse können durch in ihrer Wirkung gleichwertige ersetzt werden, z. B. Guttapercha durch Kautschuk, Leinöl durch Rüböl oder Baumöl, Leim durch Gelatine, Agar-Agar oder dergl.

Dr. Ernst Laves in Hannover: Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Eisenpräparats. D.R.P. 173013 vom 4. November 1904. (Patentbl. 1906, **27**, 1711.) — Das Präparat wird dadurch erhalten, daß man dem Eisenalbuminat in trockenem oder feuchtem Zustande Eisenoxydsaccharat oder Eisenhydroxyd und Zucker zusetzt. Dieses Präparat unterscheidet sich in seinen Eigenschaften dadurch von anderen Eisenalbuminatlösungen, daß es eine im durchfallenden Lichte klare, wohlschmeckende Lösung darstellt, welche neutral reagiert und dauernd haltbar ist, ohne zu gelatinieren; sämtliche anderen Eisenalbuminatlösungen reagieren deutlich alkalisch, schmecken seifig, und gelatinieren meist nach kurzer Aufbewahrung, wenn sie nicht sehr viel freies Ätzkali enthalten.

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft in Berlin: Verfahren zur Herstellung von in Pepsin-Salzsäure unlöslichen Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern. D.R.P. 176945 vom 14. Januar 1905. (Patentbl. 1907, 28, 7.) — Das Verfahren besteht darin, daß eine schwach angesäuerte Eiweißlösung mit ebenfalls schwach angesäuerter frischer tierischer Galle gefällt wird. z. B. wird eine zehnprozentige Auflösung von Hühnereiweiß durch verdünnte Salzsäure auf einen Säuregehalt von etwa 0,2% gebracht. — Gleichzeitig setzt man frischer Galle dieselbe Menge verdünnter Salzsäure zu. Man gießt dann sofort die angesäuerte Gallenlösung unter starkem Rühren in die Eiweißlösung und fällt so alles Eiweiß aus. Ein Überschuß von Galle ist zu vermeiden. Der erhaltene Niederschlag wird nach einigem Stehen abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. — Man erhält so ein gelblichgrünes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, das aus Eiweiß und Gallensäuren besteht, und durch Alkali unter Spaltung in seine Komponenten, zerlegt wird.

Vasile Dumitriu in Bukarest, Rumänien: Verfahren zur Darstellung eines als Nährmittel dienenden Kleberproduktes. D.R.P. 175333 vom 11. Dezember 1903. (Patentbl. 1907, 27, 2325.) — Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß der Kleber durch eine milde und begrenzte Oxydation in ein Produkt umgewandelt werden kann, welches nach seiner chemischen Zusammensetzung und seinem Verhalten den Nährwert des Klebers besitzt, hingegen dessen Nachteile verloren hat. Das hierauf gegründete Verfahren besteht darin, daß frisch bereiteter Weizenkleber bei 40° nicht übersteigenden Temperaturen mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure behandelt wird. Das hierbei entstehende Umwandlungsprodukt besitzt im nassen Zustande eine gelbe Farbe und ist im Wasser unlöslich. Bei der Behandlung desselben mit Alkalicarbonaten oder Ammoniak entstehen Verbindungen, welche in Wasser leicht löslich sind. — Charakteristisch für das neue Produkt ist auch seine leichte Löslichkeit in phosphorsaurem Natron. — Das neue Produkt, und zwar besonders die daraus mittels Alkalien etc. hergestellten wasserlöslichen Verbindungen sollen als Nährmittel Verwendung finden, die sich sowohl durch ihre Haltbarkeit als auch durch leichte Verdaulichkeit auszeichnen. *A. Oelker.*

Milch und Käse.

Ernst Laqueur: Über das Casein als Säure und seine Unterschiede gegen das durch Lab veränderte Casein (Paracasein). Theorie der Labwirkung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1905, 7, 273—297; Chem. Zentrbl. 1905, II, 1501—1502.) — Zwischen neutralen und saueren Caseinsalzen besteht, wie sich aus der Leitfähigkeit und der inneren Reibung ergibt, kein merklicher Unterschied. Die Existenz von Mono-, Di- und Tricasein läßt sich nicht nachweisen, da ein scharfer Übergang bei allmählichem Zusatz von Lauge nicht erhalten wurde. Demnach ist auch die Hypothese, daß ein sekundäres Salz allein zur Reaktion mit Lab befähigt sei, nicht haltbar. Zur Unterscheidung von Kasein und Paracasein kann die Fällbarkeit des letzteren durch geringere Mengen von Chlorcalcium oder Ammoniumsulfat dienen, ein Zusatz von Kalksalzen ist nicht unbedingt notwendig. Paracasein unterscheidet sich von Casein durch eine bei gleicher Acidität um 2,17% höhere spezifische Leitfähigkeit und eine um 14—24% stärkere innere Reibung. Die Labwirkung, welche mit abnehmender Acidität aufhört und nicht an die Gegenwart von Calciumsalzen gebunden ist, verläuft in 2 Phasen; sie besteht in einer Spaltung des Caseinmoleküls, wobei vermutlich nur die Loslösung eines kleinen Komplexes stattfindet. *A. Scholl.*

Sigval Schmidt-Nielsen: Zur Kenntnis des Caseins und der Labgerinnung. (Aus dem med.-chem. Institut d. Universität Upsala.) — Die Untersuchungen des Verf.'s beziehen sich erstens auf die Aussalzung von Casein und Paracasein durch Kochsalz, zweitens auf die Bildung von Molkeneiweiß bei der Labgerinnung und behandeln drittens die Frage, ob die Labwirkung bei alkalischer Reaktion stattfinden kann. Verf. kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Wirklich reine, neutrale Natriumcaseinatlösungen und Natriumparacaseinatlösungen (2%-ige) werden von reinem Chlornatrium überhaupt nicht gefällt. Dagegen werden beide von dem gewöhnlichen Kochsalz (mit etwa 0,4% Calcium) vollständig gefüllt. Die hierzu erforderliche Calcium-

Menge beträgt für das Casein berechnet 6,5%, und für das Paracasein 3% Calcium. Indessen ist diese Calcium-Menge nicht ausschließlich an das Casein gebunden, da nämlich die Fällung, um in der Flüssigkeit bestehen zu bleiben, die Anwesenheit von einem Überschuß an Ca-Ionen erfordert. Die Ca-Ionen können von Baryum- und Magnesium-Ionen ersetzt werden, doch muß deren Anzahl dreimal so groß sein als die Ca-Ionen. 2. Es wird bewiesen, daß die Bildung des Molkeneiweißes in dem genauesten Zusammenhange mit der Paracaseinbildung steht, ohne daß dadurch die Möglichkeit bestritten wird, daß es ein frei gemachtes Molekülkomplement und kein Spaltungsprodukt darstellt. Die Möglichkeit, daß neben dem paracasein- und molkeneiweißbildenden Enzym sich in den Lablösungen ein zweites, proteolytisch wirksames Enzym findet, ist nicht ausgeschlossen. 3. Eine für Lackmus ausschließlich alkalisch reagierende Milch oder calciumreiche Caseinatlösung koaguliert mit Lab. Während der Koagulation findet dann eine Verschiebung in der Reaktion nach der sauren Seite hin statt. Sichergestellt scheint, daß die Labgerinnung bei Abwesenheit von disponiblen H-Ionen stattfinden kann. Die Zahl der anwesenden OH-Ionen darf jedoch andererseits nicht so groß sein, daß eine Reaktion mit Phenolphthalein eintritt. *Max Müller.*

E. Petry: Über die Einwirkung des Labfermentes auf Casein. (Wien. klin. Wochenschr. 1906, **19**, 143—144.) — Die Untersuchungsergebnisse sind kurz folgende: 1. Die Abspaltung von Molkeneiweiß schreitet nach der Bildung von Paracasein weiter fort. Neben dieser sekundären Albumose entsteht aber auch eine andere Substanz, die gleichfalls nicht mehr durch Essigsäure aus ihren Lösungen abgeschieden werden kann und durch ihre Reaktionen als eine primäre Kaseose angesprochen werden mußte. Die Labspaltung besteht somit nicht nur in der einseitigen Abspaltung des Molkeneiweißes, sondern es entstehen primäre Albumosen, vermutlich durch vollkommene Zertrümmerung des Caseinmoleküls. Außer den genannten Stoffen konnte auch noch eine Modifikation des Paracaseins nachgewiesen werden, eine durch Essigsäure fällbare Substanz, die sich aber vom Paracasein dadurch unterscheidet, daß sie weder durch Kalkzusatz, noch durch Hitze oder verdünnte Zinksulfatlösung gefällt werden konnte. 2. Das Labferment wirkt auch bei neutraler und schwach saurer Reaktion; es zeigt auch bei sehr niedriger Temperatur (+4°) eine zwar verminderte, aber doch deutliche Wirksamkeit. Versuche über die Beeinflussung der Wirkung (gemessen an der abgespaltenen Molkeneiweißmenge) durch die Fermentmenge ergaben, daß die Wirkung proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration war, daß somit die Labspaltung des Caseins gleich den anderen proteolytischen Fermenten dem Gesetze von Schütz und Borissow folgt. 3. Die Lösungen der verwendeten Labextrakte (Merck) zeigten sich vollkommen unwirksam auf rohes Serumalbumin, gekochtes Eieralbumin und Gelatine. Auf gekochtes Serumalbumin wirkten sie nur unter veränderten Versuchsbedingungen (Säuerung und Bruttemperatur) und auch dann nur in geringem Maße ein. Es konnte gezeigt werden, daß eine auf Serumalbumin unter diesen Bedingungen ebenso stark einwirkende Pepsinlösung Casein bei Zimmertemperatur und neutraler Reaktion nicht anzugreifen vermag. Somit konnte der Einwand, die verdauende Kraft der Labextrakte beruhe nur auf einer Beimengung von Pepsin, widerlegt werden. Ebenso konnte durch das vollständige Versagen der Wirksamkeit gegenüber Albumosen das Vorhandensein von Erepsin ausgeschlossen werden. Es handelt sich vielmehr um ein den Labextrakten eigenes, mit keinem der bisher bekannten proteolytischen Fermente identisches Ferment, das sich durch seine spezifische Wirkung gegen Casein auszeichnet. Das Ferment ist unwirksam gegen Frauenmilch. Auf geronnenes Kuhcasein (Paracaseinkalk) wirkt es ebenfalls nicht ein. 4. Die Labgerinnung folgt dem Zeitgesetz, die Labspaltung dem Schütz-Borissow'schen Gesetze. Somit können beide trotz ihrer sonstigen Ähnlichkeit nicht der Ausdruck einer

einzigen Fermentwirkung sein. Überdies ließ sich eine Unabhängigkeit beider voneinander dadurch zeigen, daß die Molkeneiweißmengen, die bei Gerinnung derselben Milchgattung durch die gleiche Fermentlösung entstanden, ungleiche waren, wenn die Gerinnungszeiten verschieden gewählt wurden. Die Verschiedenheit beider Fermente konnte ferner noch dadurch bewiesen werden, daß bei Digestion der Extrakte mit Alkalicarbonat die spaltende Wirkung des Extraktes weitaus stärker geschwächt wurde, als die koagulierende. *Max Müller.*

R. H. Aders Plimmer und **W. H. Bayliss**: Die Abspaltung des Phosphors aus dem Casein unter der Wirkung von Fermenten und von Alkali. (Journ. Physiol. 1905, **33**, 439—461; Chem. Zentralbl. 1906, I, 766.) — Unter der Einwirkung des Trypsins geht der Phosphor des Caseins innerhalb 24 Stunden in Lösung. Die lösliche Phosphorsäure besteht zum Teil aus anorganischer Phosphorsäure (35 %), zum Teil aus organischem Phosphor (65 %). Durch Pepsin wird der phosphorhaltige Komplex sehr langsam aus dem Casein abgespalten. Papain wirkt am besten in neutraler oder schwach saurer Reaktion. Ovovitellin, das Lecithin enthält, wird von Trypsin viel langsamer angegriffen als Casein. 1 %-ige Sodalösung verwandelt den Phosphor des Caseins in 24 Stunden in lösliche Phosphorsäure (P_2O_5) und zwar besteht diese ganz aus anorganischer Phosphorsäure. *Max Müller.*

Lindet und **L. Ammann**: Beitrag zur Kenntnis der löslichen Albuminoide der Milch. (Rev. Génér. du Lait 1906, **5**, 361—371.) — Lactalbumin, je nachdem man dasselbe aus der Milch durch Essigsäure oder, nach dem Entfernen des Caseins vermittelst Magnesiumsulfats, durch Natriumsulfat abscheidet, zeigt, durch Wiederauflösen und Dialysieren gereinigt, das Drehungsvermögen — 36,4 bis 37,0 bezw. — 30,0°. Die letztere Zahl legen Verff. bei ihrer Arbeit zugrunde. Das Drehungsvermögen des Milchserums ist etwa zweimal so hoch, wie das des Lactalbumins, weil sich in ersterem noch Casein findet, das durch seine Verbindung mit Calciumphosphat in Lösung gehalten wird. Durch Auflösung des mit Essigsäure ausgefällten Caseins in Kalkwasser und Neutralisieren des Alkalis mit Phosphorsäure wird ein Körper dargestellt, der als Calciumphosphocaseinat zu bezeichnen ist. Die Flüssigkeit, welche man beim Sättigen des Calciumcaseinats mittels Phosphorsäure erhält, ist selbst dann noch trüb, wenn man durch Kaolin filtriert, weil ein Teil der Verbindung im kolloidalen Zustande beigemengt ist. Letzterer Anteil kann durch Lab abgeschieden werden. Die gelöst bleibende Eiweißsubstanz besitzt das Drehungsvermögen —116,2°. Um diesen Wert zu erhalten, ist es notwendig, den Stickstoff im Quecksilbersulfatniederschlage und das Drehungsvermögen vor und nach der Eiweißfällung zu ermitteln. Dasselbe Drehungsvermögen besitzt das in Soda, Natronlauge oder Kalkwasser gelöste Casein. Calciumphosphocaseinat findet sich auch im Zentrifugenschlamme; es kommt in der natürlichen Milch vor und wird daraus durch mechanische Behandlung (Schleudern) abgeschieden. Außerdem geht dieser Körper in das Gerinnsel über, welches sich bildet, wenn man Milchserum oder Milch selbst mit Lab, Salzen, Essigsäure oder Alkohol behandelt. Die Milch enthält daher Calciumphosphocaseinat im gelösten und auch im kolloidalen Zustande. Wenn man absieht vom Lactoglobulin, von dem es fraglich ist, ob es gelöst vorhanden ist, so findet man in Milch zwei gelöste Eiweißsubstanzen, Lactalbumin $[\alpha]_D = -30^0$ und Casein als Calciumphosphocaseinat $[\alpha]_D = -116^0$. Das Drehungsvermögen der Gesamteiweißstoffe bei Kuhmilch schwankt von —62° bis —74°. Behandelt man durch Kaolin filtrierte Milch mit Lab, so wird das Drehungsvermögen des verbliebenen Serums durch die Koagulation des Calciumphosphocaseinats herabgedrückt. Dies Verfahren gestattet, das Albumin in der Milch zu bestimmen: Man versetzt die Milch mit Lab und bestimmt in zuvor angegebener Weise das Drehungsvermögen der Gesamteiweißstoffe. Da das Drehungsvermögen des Albumins und Caseins bekannt ist, so kann man leicht berechnen, wie

viel vom ersteren in einem Gramm der Mischung enthalten ist. Der Wert wird sodann für 920 ccm Serum = 1 Liter Milch angegeben. Auf diese Weise hat Verf. in Kuhmilch 2,30—4,32, in Kolostrummilch vom 3. Tage 6,78, in Ziegenmilch 4,16 und in Schafsmilch 8,09 g Albumin pro Liter gefunden. Die Kenntnis des Drehungsvermögens gestattet die Anschauung von Hammarsten, nach welcher bei der Labgerinnung der Milch Casein in Paracasein und lösliches Protein gespalten wird, zu widerlegen. Man muß diese chemische Erklärung verlassen und den Vorgang als eine physikalische Erscheinung, die ganz allgemein beim Koagulieren kolloidaler Substanzen auftritt, ansehen. Lab kann nur das kolloidale Casein zum Gerinnen bringen und läßt das im gelösten Zustande vorhandene unverändert. Warum in der Milch und in künstlichen Lösungen das Calciumphosphocaseinat gelöst und daneben noch im kolloidalen Zustande angetroffen wird, dafür hat die Wissenschaft noch die notwendige Aufklärung zu erbringen. *P. Buttenberg.*

W. von Knieriem und **A. Buschmann**: Vergleichende Versuche über den Einfluß der Fütterung mit Kokoskuchen, Trockentrebern und Weizenkleie auf die Zusammensetzung der Milch und die Zusammensetzung des Butterfettes. (Landw. Jahrbücher 1907, **36**, 185—240.) — Die Versuche sollen die Berechtigung der Annahme, daß gewissen Futtermitteln eine spezifische Wirkung auf die Milchleistung der Milchkühe zukomme, prüfen. Hierbei wurden die üblichen Fütterungssysteme, nämlich Periodenfütterung und Gruppenfütterung miteinander vereinigt, wodurch die Nachteile beider Systeme verringert werden können. Bei diesem Versuche wurde die Wirkung des eiweiß- und fettreichen Kokoskuchens verglichen mit derjenigen der fettarmen Weizenkleie und mit Trockentrebern, welche ungefähr den gleichen Gehalt an Nährstoffen besaßen wie die Kokoskuchen, sodaß hierbei etwaige spezifische Nebenwirkungen der Futtermittel, sowie der Einfluß der Verdaulichkeit zutage treten mußten. Die Versuche lehren zunächst, daß die einzelnen Tiere in äußerst verschiedenartiger Weise sowohl bezüglich des Milchertrages als auch des Fettgehaltes der Milch auf die verschiedenen Futtermittel reagieren und daß daher nur die mit einer großen Anzahl von Versuchstieren gewonnenen Ergebnisse eine vorsichtige Verallgemeinerung gestatten, zumal da auch bei gesunden normal produzierenden Tieren selbst bei gleichbleibender Fütterung Abweichungen von der Gleichmäßigkeit der Produktion auftreten und die einzelnen Kühe sich hierin ungleich verhalten. Im allgemeinen kann angenommen werden, daß durch die Fütterung ein Einfluß auf die Höhe des prozentischen Fettgehaltes der Milch ausgeübt werden kann, ohne daß indessen ein eiweiß- und fettreiches Futter notwendig eine fettreiche Milch erzeugen muß. Vielmehr kommen außer dem Gehalt an verdaulichen Nährstoffen sonstige Faktoren in Betracht, welche den Futtermitteln „spezifische" Wirkungen erteilen, sodaß Trockentreber, welche fast den gleichen Nährstoffgehalt besitzen wie Kokoskuchen, sich den letzteren gegenüber ungünstig verhalten. Die Prüfung des Butterfettes durch die Jod- und Verseifungszahl [leider fehlt die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl. — Ref.] zeigt, daß das Nahrungsfett einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Butterfettes besitzt [Verff. nehmen einen direkten Übergang von Futterfett in das Milchfett an, was indessen bei dem oft konstatierten Fehlen des Phytosterins wohl nicht angängig ist. — Ref.]. Mit der Jodzahl parallel verlaufend ist auch der Einfluß des Futters auf die Konsistenz der Butter. *A. Scholl.*

W. von Knieriem und **A. Buschmann**: Vergleichende Versuche über den Einfluß der Fütterung mit Kokoskuchen, Leinkuchen und Rapskuchen auf die Menge und Zusammensetzung der Milch und die Zusammensetzung des Butterfettes. (Landw. Jahrbücher 1907, **36**, 241—265.) — Die Versuche sind in ähnlicher Weise angestellt wie diejenigen mit Kokoskuchen,

Trockentrebern und Weizenkleie (vgl. vorstehendes Referat). Die Leinkuchen hatten gegenüber den Kokoskuchen sowohl bezüglich des Ertrages an Milch wie auch an Milchfett eine ungünstige Wirkung, während durch Rapskuchen im allgemeinen die Milchmenge zwar gesteigert, der Fettgehalt jedoch vermindert wurde, sodaß auch nach diesen Versuchen dem Kokoskuchen eine spezifisch günstige Wirkung zugesprochen werden kann. Das Butterfett zeigte in der Jodzahl und Verseifungszahl auch bei dem vorliegenden Versuche eine Beeinflussung durch das Nahrungsfett, dagegen ergab sich keine Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt des Fettes und dessen Konsistenz.

A. Scholl.

M. Kaiser: Über die Kühlhaltung der Milch im Hause. (Arch. Hyg. 1906, **56**. 30—50.) — Verf. weist durch Versuche nach, daß die Kühlmethode, wie sie von Flügge und Prausnitz angegeben wurde, nämlich die Verwendung von Wasserleitungs- bezw. Brunnenwasser zur Kühlung der Milch praktisch verwertbar ist und mit ihr die Hausfrau ein nicht zu unterschätzendes Mittel zur Konservierung der Milch in der eigenen Wirtschaft in der Hand hat. Zu den Versuchen wurden die von Speck und Flügge konstruierten Kühlkisten benutzt. Die erstere besteht aus einer Holzkiste von etwa 44 × 44 cm Grundfläche und 32 cm Höhe. Sie wird 10 cm hoch mit Holzwolle gefüllt, dann ein oben und unten offener Weißblechcylinder von 24 cm Durchmesser und 20 cm Höhe hineingesetzt und der Zwischenraum zwischen Kiste und Cylinder ebenfalls mit Holzwolle fest ausgestopft. Oben wird die Kiste mit einem Holzdeckel verschlossen, der ein der Weite des Cylinders entsprechendes Loch besitzt. In den Cylinder paßt genau ein Blechtopf mit gut schließendem Deckel von 6 l Inhalt, der an einem unter dem Boden durchlaufenden Riemen getragen werden kann. Die von Prausnitz angegebene Kühlkiste wird wie folgt hergestellt: Eine Kiste aus weichem Holz in der Stärke von 1 cm mit gut passendem Deckel von den Außendimensionen: Länge = 38 cm, Tiefe = 28 cm, Höhe = 31 cm, ist in ihrem Innern mit Korksteinplatten in der Dicke von 4,5 cm ausgelegt. Der Deckel, der ebenfalls mit einer Korksteinplatte belegt ist, paßt genau und bildet einen falzartigen Verschluß, der noch dadurch dichter gemacht wird, daß der obere Rand der Isolierschicht des Kasteninnern mit einem Filzstreifen oder mit wollenen Dichtungsschnüren belegt ist. Die Kühlung wird durch zwei an den Schmalseiten angebrachte, mit Wasser gefüllte Zinkblechgefäße von 18 cm Höhe, 16 cm Tiefe, 5,5 cm Breite und einem Inhalt von $1^1/_2$ l bewerkstelligt. Diese Kühlgefäße werden durch Korke verschlossen. Der Innenraum der Kiste reicht für 9 Soxhlet-Flaschen. Durch die Versuche des Verf.'s hat sich gezeigt, daß diese Einrichtung nicht nur gut kühl hält, sondern auch leicht und sauber zu handhaben ist. Bei Benutzung einer dieser Kühlkisten wäre folgendermaßen zu verfahren: Die Milch wird entweder roh oder nach Soxhlet gekocht oder nur pasteurisiert, gekühlt und hierauf die Flaschen in die Kiste eingestellt. Nach 8—9 Stunden wäre das Wasser zu erneuern, falls noch Milch vorhanden ist. Während der Kühldauer bedarf die Kiste sonst keiner weiteren Beaufsichtigung; sie kann nachts im Schlafzimmer stehen bleiben, die gewünschte Temperatur hält sich gut.

Max Müller.

H. Mastbaum: Der Mindestfettgehalt der Milch. (Revista de Chimica pura e applicada 1906, **2**, 51—60.) — Nach einer kurzen Übersicht über die in anderen Ländern geltenden Bestimmungen über den geringsten zulässigen Fettgehalt der in den Handel gelangenden Vollmilch bespricht Verf. auf Grund der von ihm selbst und anderen Forschern in Lissabon erhaltenen Analysenergebnisse die für die beiden genannten Städte geltenden Vorschriften, die für Vollmilch einen Fettgehalt von 3 %, oder falls die Kuh vor den Augen des Milchkäufers gemolken worden ist, einen solchen von 2 % verlangen. Die in letzter Zeit (seit 1904) untersuchten Proben wiesen folgenden Fettgehalt auf:

Serie	Fettgehalt:	Unter 1%	1-1,9%	2-2,6%	2,7-2,9%	3-3,9%	4-4,9%	Über 5%
I	1904; 95 Proben	0	8 = 8,5 %	17 = 17,8 %	18 = 19,0 %	39 = 41,0 %	8 = 8,5 %	5 = 5,2 %
II	78 Proben	0	7 = 9,0 „	9 = 12,0 „	8 = 10,0 „	32 = 41,0 „	19 = 24,0 „	3 = 4,0 „
III	1905—1906; 237 Proben	3 = 1,2 %	4 = 1,5 „	23 = 9,7 „	14 = 6,0 „	115 = 48,6 „	57 = 24,0 „	21 = 9,0 „

Der mittlere Fettgehalt betrug bei Serie I 3,17 %, bei Serie II 3,45 % und bei Serie III 3,6 %; mehr als 3 % Fett hatten von den Proben bei Serie I 54,7 %, bei Serie II 69 %, bei Serie III 81,6 %, d. h. die Qualität der in den Handel gelangenden Milch hat sich neuerdings allmählich gebessert. Nach J. Tierno, dem gegenwärtigen Direktor der zootechnischen Station in Lissabon, enthält die von Turiner Kühen gelieferte Milch im Durchschnitt 4,2 %, übertrifft also die der Holländischen Kühe um ein Beträchtliches. Jedenfalls geht aus den Zahlen hervor, daß in Lissabon Milch mit weniger als 3 % Fettgehalt nicht mehr als normal angesehen werden kann daß also die oben genannte Vorschrift berechtigt ist. *Werner Mecklenburg.*

A. Cardoso Pereira: Die Kuhmilch in Lissabon. (Revista de Chimica pura e applicada 1906, **2**, 457—459.) — Um das zur Beurteilung der portugiesischen Kuhmilch erforderliche analytisch-statistische Material zu erlangen, hat Verf. zunächst eine Reihe von Milchproben aus den Kuhställen der verschiedenen Stadtteile von Lissabon analysiert und ist dabei zu folgenden Mittel- und Grenzwerten gekommen:

	Zahl der Proben	Mittelwert	Schwankungen
Fett	74	3,13 %	1,20— 4,80 %
Fettfreie Trockensubstanz	74	8,46 „	5,34—10,60 „
Asche	72	0,67 „	0,46— 1,50 „
Gesamt-Stickstoff . . .	59	0,48 „	0,36— 0,70 „

Werner Mecklenburg.

Paul Th. Müller: Die Reduktionsprobe, ein Mittel zur Beurteiteilung des Frischezustandes der Milch. Arch. Hyg. 1906, **56**, 108—204.) — Wie Smidt in einer vor kurzem erschienenen Arbeit ausgeführt hat (Z. 1907, **13**, 282), kommen für die Fähigkeit der Milch, Methylenblau zu reduzieren, der Milchzucker, Fermente und Bakterien in Betracht. Nur die Mikroorganismen gelangen schon in der unveränderten, natürlichen Milch zur Wirkung, für die Reduktion durch die Fermente der Milch ist dagegen der Zusatz von Formaldehyd unerläßlich, während der Milchzucker nur bei deutlich alkalischer Reaktion Methylenblau zu entfärben vermag. Treten daher in der natürlichen, unveränderten Milch Reduktionserscheinungen auf, so wird man diese auf die Tätigkeit der Mikroorganismen setzen müssen. Die von Smidt angegebene Methodik war die folgende: Die von M. Neisser und Wechsberg angegebene Methylenblaulösung (Methylenblau 1,0, Alkohol absol. 20,0, Aqu. dest. 29,0) wurde im Verhältnis 1 : 250 mit steriler Kochsalzlösung verdünnt. Drei Tropfen dieser Verdünnung wurden in Reagensgläschen gegeben, die abfallende Mengen der zu untersuchenden Milch enthielten, in allen Röhrchen wurde das Gesamtvolumen durch Auffüllen mit lange gekochter und wieder abgekühlter Milch auf das gleiche Niveau gebracht. Für Luftabschluß wurde durch Überschichtung mit flüssigem Paraffin gesorgt. Die Proben kamen in den Brutschrank bei 37° C und wurden nach zwei Stunden besichtigt. In vorliegender umfangreicher Arbeit versucht Verf. die Frage zu beantworten, inwieweit die Prüfung der bakteriellen Reduktionskraft ein für die Beurteilung und Prüfung der Milch geeignetes Untersuchungsverfahren abgeben könne. Verf. kam dabei auf den Gedanken, nicht, wie Smidt dies getan hatte, die eben noch reduzierende Milchmenge als Maßstab für den Frischezustand

und den Bakteriengehalt der Milch zu benutzen, sondern die Reduktionsgeschwindigkeit bezw. denjenigen Zeitraum, den eine bestimmte Milchmenge erfordert, um eine gegebene Methylenblaumenge vollkommen zu entfärben. Das Verfahren gestaltete sich folgendermaßen: Drei Reagensröhren wurden mit je 2 ccm frischen Leitungswassers beschickt, ein viertes Röhrchen blieb leer. Das leere Röhrchen und eins der wasserhaltigen wurden dann mit je 2 ccm der zu prüfenden Milch versetzt; nach gründlicher Durchmischung wurden aus dem letzteren 2 ccm in das nächste und aus diesem wieder 2 ccm in das vierte Gläschen übertragen, aus welchem dann die überschüssigen 2 ccm entfernt wurden. Alle Röhrchen enthielten somit die gleiche Menge Flüssigkeit, nämlich 2 ccm und zwar von der Vollmilch abwärts bis zur Verdünnung. In jedes Röhrchen kamen dann 0,2 ccm Methylenblaulösung, die durch 100-fache Verdünnung der oben erwähnten, von Neisser und Wechsberg angegebenen alkoholischen Stammlösung hergestellt worden war; hierzu wurde eine 2 ccm hohe Schicht von flüssigem Paraffin gefügt. Hierauf wurden die Reagensgläschen in den auf 37° eingestellten Thermostaten gebracht und von Zeit zu Zeit besichtigt. In dieser Weise wurden Versuche angestellt über die Reduktionszeit verschiedener Marktmilchproben, über Acidität und Reduktionszeit, über die Reduktionszeit bei Gemischen von saurer und frischer Milch, über die Beziehung zwischen Schmutzgehalt und Reduktionszeit, über die Reduktionszeit bei mit Soda versetzter Milch. Ferner erstreckten sich die Versuche auf die Feststellung des Einflusses, den antiseptische Mittel auf die Reduktionsvorgänge auszuüben imstande waren, sowie auf das Reduktionsvermögen erhitzter Milch. — Die Ergebnisse der Untersuchungen sind die folgenden: 1. Frisch und in reinlicher Weise gemolkene Milch hat eine Reduktionszeit von 10, 12 oder noch mehr Stunden. 2. Milch, die in der kalten Jahreszeit in der Frühe vom Milchbauern in das Haus geliefert wurde, zeigte eine Reduktionszeit von 6$^1/_2$—9 Stunden. 3. Milch die in kalter Jahreszeit im Laufe des Vormittags vom Händler geholt wurde, reduzierte nach 5—6 Stunden, bei warmer Witterung schon nach 1—2$^3/_4$ Stunden. 4. Nachmittags vom Händler geholte Milch reduzierte in der kalten Jahreszeit nach $^3/_4$—3 Stunden, in der warmen Jahreszeit nach 20 Minuten bis 1 Stunde. 5. Milch, die bei höherer Temperatur aufbewahrt wurde, zeigte eine raschere Zunahme ihrer Reduktionsgeschwindigkeit als gekühlte Milch. 6. Geronnene Milch reduziert schon nach wenigen Minuten; bei längerem Stehen nimmt jedoch deren Reduktionsgeschwindigkeit allmählich wieder ab. 7. Am Ende der Inkubationsperiode beträgt die Reduktionszeit ungefähr 1 Stunde. 8. Ein Zusatz von geringen Mengen sauer gewordener Milch zu frischer Milch hat eine bedeutende Abkürzung der Reduktionszeit zur Folge. 9. Zusatz geringer Mengen von Kuhkot oder Stallmist zu reinlich gemolkener Milch vermehrt ebenfalls die Reduktionsgeschwindigkeit. Denselben Einfluß hat ein wiederholtes Umgießen der Milch in mehrere Milcheimer. 10. Zusatz von Natriumbicarbonat oder -carbonat zu saurer Milch, derart, daß neutrale oder schwach alkalische Reaktion entsteht, ist ohne Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit, oder vermehrt diese sogar etwas. 11. Soda-Zusatz zu keimarmer Milch kann eine Hemmung der Reduktionsvorgänge bedingen bezw. die Reduktionszeit beträchtlich erhöhen. Ist jedoch durch Säurebildung die Reaktion solcher Milch neutral geworden, so geht auch die Reduktion ungehindert vor sich. 12. Die Reduktionsprobe liefert somit auch bei mit Soda versetzter Milch zuverlässige Ergebnisse, wenn darauf geachtet wird, daß die Probe nur dann angestellt werden darf, wenn es sich um Milch von saurer oder neutraler (amphoterer) nicht aber von alkalischer Reaktion handelt. 13. Zusatz von antiseptischen Mitteln, wie Borsäure, Salicylsäure, Formaldehyd hemmt oder vernichtet die Reduktionskraft der Milch. 14. Milch, die während 15—30 Minuten auf 100° erhitzt wurde, zeigt nur sehr geringe Reduktionsgeschwindigkeit, die jedoch bei längerer Aufbewahrung, besonders bei höherer Temperatur (37° und 32°) allmählich wieder ganz beträchtlich ansteigt.

Max Müller.

Trillat und **Sauton**: Bestimmung der albuminoiden Substanzen der Milch. (Compt. rend. 1906, **142**, 794—796.) — Die Tätigkeit des Formaldehyds, die Eiweißsubstanzen der Milch unlöslich zu machen, hat Verf. zur Ausarbeitung eines neuen Verfahrens zur Bestimmung der albuminoiden Substanzen benutzt. Das Verfahren besteht in folgendem: Man verdünnt 5 ccm Milch mit 20 ccm Wasser, kocht 5 Minuten, fügt 5 Tropfen käufl. Formaldehyds hinzu und kocht noch kurze Zeit (2—3 Min.), dann läßt man die Flüssigkeit 5 Minuten stehen und setzt darauf 5 ccm 1%-ige Essigsäure hinzu. Nach kräftigem Umschütteln filtriert man den entstandenen Niederschlag durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser aus, extrahiert diesen Niederschlag mit Aceton, troknet bei 70—80° und wägt. Durch Verdunsten des Acetons erhält man den Fettgehalt der Milch. Das Verfahren kann bei den verschiedensten Milcharten (Kuh-, Ziegen-, Esel-, Schafmilch) sowie bei Kolostral- und Buttermilch ferner auch bei mit Kaliumbichromat konservierter Milch angewendet werden. Bemerkenswert ist ferner, daß Wässerung, Entrahmung, Sterilisieren usw. der Milch die Verwendbarkeit des Verfahrens nicht beeinträchtigen. *Max Müller.*

N. Keulemans: Die Fettbestimmung in Milch. (Pharm. Weekblad 1906, **43**, 10—11.) — Die Methode von Smetham liefert nicht immer übereinstimmende Ergebnisse, sondern es können Differenzen von 0,1—0,2% auftreten. Verf. empfiehlt das folgende Verfahren, welches große Ähnlichkeit zeigt mit der Methode von Dekker (**Z.** 1907, **13**, 571), hat aber bessere Ergebnisse geliefert: 10 g Milch werden mit 10 g Salzsäure (25%-ig) im Wasserbade erhitzt, nach der Abkühlung werden 50 g mit Wasser gesättigter Äther hinzugefügt und etwa eine Stunde lang geschüttelt. Dann werden 3 g Traganth hinzugefügt und aufs neue kräftig geschüttelt. — Das Kölbchen wird gewogen, man gießt die klare Fettlösung ab und wägt das Kölbchen wieder. Aus dem Gewicht der Fettlösung und dem des rückständigen Fettes berechnet man den Fettgehalt. *J. G. Maschhaupt.*

A. Pereira Barbosa: Die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch mittels des Feser'schen Laktoskops. (Revista de Chimica pura e applicada **1906**, **2**, 135—140.) — Verf. hat von 43 Proben Vollmilch das spezifische Gewicht, den Extrakt und den Fettgehalt, diesen letzteren mit Hilfe der Apparate von Chevalier, Quesneville, Feser, Marchand, Gerber und Soxhlet, ermittelt. Aus seinen Untersuchungen ergibt sich, daß zwischen den Angaben der Laktoskope von Feser und Gerber merkliche Übereinstimmung besteht, daß hingegen, wie auch schon J. Klein, Kühn und Gorodetzky gezeigt haben, der Soxhlet'sche Apparat etwas zu niedrige Werte liefert und daß bei der Kontrolle auf dem Markt u. s. w. zweckmäßig Densimeter und Laktoskop nebeneinander angewendet werden. *Werner Mecklenburg.*

E. Comanducci: Über den Oxydationsindex von Milch. (Rend. della R. Accad. delle Scienze fisiche e matem. di Napoli 1906; Chem. Zentr. 1906, I, 1908.) — Eine bestimmte Menge reiner Milch gebraucht zur Oxydation der in ihr enthaltenen organischen Substanzen immer die gleiche Menge Kaliumpermanganat, sodaß man auf diesem Wege eine etwaige Wässerung der Milch erkennen kann. Zu diesem Zwecke füllt man 10 ccm Milch mit destilliertem Wasser zu einem Liter auf, erhitzt 10 ccm dieser Lösung nach Zusatz von 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) im Wasserbade auf 60—70° und gibt während des Erhitzens tropfenweise $^{1}/_{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis die Rosafärbung mindestens fünf Minuten bestehen bleibt. Je 1 ccm Kuhmilch erfordert zur Oxydation 50—52, Ziegenmilch 44—46, Schafsmilch 43—48, Eselsmilch 55—58 und Frauenmilch 53—60 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung. Diese „Oxydationsindex" genannten Zahlen sinken bei Verfälschungen der Milch; z. B. waren bei Zusatz von Wasser zu reiner Kuhmilch erforderlich an Kaliumpermanganat zur Oxydation von 1 ccm Milch:

Wasserzusatz	10	20	30	40	50	60	70	80	90 %
1/10 N.-Kaliumpermanganat . . .	44	39	35	31	25	20	15	10	5 ccm

Bei einer zur Hälfte entrahmten Milchprobe fand Verf. einen Oxydationsindex von 44—46, ähnlich wie bei mit 10% Wasser versetzter Milch, so daß man also jede Probe Kuhmilch mit einem Oxydationsindex unter 50 für verdächtig halten wird.

W. Roth.

D. Ottolenghi: Über den Nachweis von Fluor in Milch. (Atti della R. Accad. dei Fisiocritici 1905, [4] **17**; Sonderabdruck.) — Über die Bestimmung von Fluor in Milch finden sich die einzigen Angaben bei K. B. Lehmann (Methoden der praktischen Hygiene, Wiesbaden 1901, Seite 301), doch ist das von diesem angegebene Verfahren zu umständlich und nicht empfindlich genug. Bessere Ergebnisse liefert das folgende, vom Verfasser benutzte Verfahren: 200 ccm Milch werden in einem starken Glaskolben von 225—250 ccm Inhalt mit 4 ccm 20%-iger Essigsäure vom spez. Gewicht 1,0284 gut geschüttelt, dann der Kolben mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, der ein 7—8 cm langes Röhrchen trägt, in ein lebhaft siedendes Wasserbad getaucht, darin 10 Minuten gelassen, rasch, ohne zu schütteln, abgekühlt, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und 100 ccm des Filtrats in einer Porzellanschale mit einer zweifach normalen Natronlauge unter Zusatz von 3 ccm zweifach normaler Sodalösung alkalisch gemacht. Man kocht, fügt unter Schütteln tropfenweise die doppelte Menge N.-Chlorcalciumlösung, als zur vollständigen Fällung nötig ist, hinzu, läßt noch 5 Minuten die Mischung unter Schütteln kochen und überläßt sie sich dann 10—12 Stunden. Der Niederschlag wird sodann auf einem kleinen Filter zwei- oder dreimal mit siedendem Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet, möglichst vollständig vom Filter entfernt, in einem kleinen Porzellanmörser fein zerrieben, dann in einem Platintiegel unter Zusatz des eingeäscherten Filters mit 3—4 ccm reinster konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit einem Uhrglas bedeckt, dessen konvexe Oberfläche mit einer gleichmäßigen Paraffinschicht umzogen ist, in die irgendwelche Zeichen eingeschrieben sind. Man läßt den Tiegel 12—14 Stunden stehen, bringt ihn dann auf eine Asbestplatte und erhitzt etwa 1½ Stunden bei 90—95°. Sodann reinigt man das Uhrglas vom Paraffin, wäscht gut mit Alkohol, trocknet es mit einem Tuch ab, bringt es dann in einen Trockenofen und schließlich in einen Exsikkator. Auch bei Gegenwart von nur 0,001% Fluor wird man eine deutliche, mit bloßem Auge sichtbare Ätzung bemerken. Wenn diese erst beim Darüberhauchen entsteht, kann man sie nicht für beweisend erachten. Man hat bei dieser Reaktion sehr auf die Reinheit der Reagentien und auf die Fluorfreiheit der Filter zu achten. Wie Verf. sich durch direkte Versuche mit Milchproben unter Zusatz von Fluornatrium überzeugen konnte, verhält sich Milch mit 0,0084 oder 0,0124% Fluor wie normale Milch. Auch Milch mit 0,0168% zeigte nur ganz schwache, für die Praxis völlig unzureichende konservierende Eigenschaften. Die Empfindlichkeitsgrenze der Methode des Verf.'s, die noch 0,001 g Fluor in 100 ccm Milch anzeigt, ist also völlig genügend. 20 Proben reiner unverfälschter Milch gaben negatives Resultat, enthielten also weniger als 0,001% Fluor, sodaß daher bei positivem Ausfall der Reaktion auf einen Zusatz von Fluor zur Milch geschlossen werden muß. Auch bei koagulierter Milch, ja selbst bei bereits in Fäulnis übergegangenen Proben, läßt sich der Nachweis von Fluor in der angegebenen Weise führen. Bei spontan koagulierten Milchproben kann man natürlich direkt ohne Zusatz von Essigsäure die Proben erhitzen, filtrieren und wie oben verfahren. Um etwa bei Gegenwart von Bor die Bildung von das Glas nicht ätzendem Fluorbor zu vermeiden, prüft man die Milch auf Bor, wäscht den mit Chlorcalcium erhaltenen Niederschlag des Serums mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, trocknet bei 110°, entfernt den Niederschlag vom Filter, zerreibt ihn, bringt ihn dann in den Platintiegel, erhitzt ihn nach Zusatz des eingeäscherten Filters, gießt nach dem Abkühlen in den Tiegel

4—5 ccm $^{2}/_{3}$ N.-Essigsäure, die nur das Calciumborat, aber kaum das Fluorcalcium löst, bedeckt mit dem Uhrglas, digeriert nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung 30—40 Minuten, behandelt nochmals mit 2—3 Tropfen derselben Essigsäure, wäscht, bis das Filtrat nur eine ganz schwache Reaktion mit Ammoniumoxalat gibt, trocknet etc. und verfährt schließlich wie früher angegeben. Selbst bei Gegenwart von 5—10 g Borsäure im l Milch ließ sich ebenfalls noch 0,001 g Fluor in 100 ccm Milch nachweisen. Schließlich ist noch darauf zu achten, daß in den Laboratorien nicht die Milchproben etwa mit Fluoriden konserviert werden. *W. Roth.*

F. H. Alcock: Formalin in Milch. (Pharmaceutical Journ. 1906, [4] **23**, 28.) — Beim Erhitzen von Milch mit starker Salzsäure tritt oft eine eigenartige lachsrote Färbung auf. Um festzustellen, ob diese von einem Gehalt an Formalin herrührt, versetzt man die Milch mit der gleichen Menge 20%-iger Kalilauge, schüttelt gut durch, gibt starke Salzsäure im Überschuß hinzu und erwärmt gelinde. Bei Anwesenheit von Formalin nimmt das entstehende Gerinnsel je nach der Menge des Formalins eine mehr oder weniger tief violette Färbung an, welche sich beim Stehen auch dem anfangs farblosen und klaren Serum mitteilt und tagelang anhält. *C. A. Neufeld.*

A. J. Ferreira da Silva: Die Beurteilung des Wasserzusatzes zur Milch. Revista de Chimica pura e applicada 1907, **3**, 60—65.) — Verf. macht ganz selbstverständliche Angaben darüber, wann man eine Milch nicht als gewässert bezeichnen darf. *Werner Mecklenburg.*

A. Morgen, C. Beger und **F. Westhausser:** Untersuchungen über den Einfluß des Proteins auf die Milchprodktion, sowie über die Beziehungen zwischen Stärkewert und Milchertrag. (Landw. Vers.-Stat 1907, **66**, 63—167.)

A. Morgen, C. Beger und **F. Westhausser:** Untersuchungen über den Einfluß der nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen der Futtermittel auf die Milchproduktion. (Landw. Vers.-Stat. 1907, **65**, 413—440.)

Engel und **Plaut:** Art und Menge des Fettes in der Nahrung stillender Frauen und die Wirkung seiner Entziehung auf das Milchfett. (Münch. mediz. Wochenschr. 1906, **53**, 1158—1160; Chem. Zentrbl. 1906, II, 692.)

E. Cavazzani: Über die viskosimetrische Reaktion der Milch. (Arch. d. Farmacol. sperim. 1906, **5**, 281—288; Chem. Zentrbl. 1906, II, 350.)

A. Hasterlik: Vorschläge zur Hebung des Verbrauches an Trinkmilch. (Zeitschr. Fleisch- und Milchhyg. 1907, **17**, 178—181 und 205—213.)

Max Haupt: Über die Milchfettbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der Sinacidbutyrometrie. (Apoth.-Ztg. 1906, **21**, 570—571.)

Max Winckel: Die „Sal"-Methode zur Fettbestimmung in der Milch. (Pharm. Ztg. 1906, **51**, 941.)

Niederstadt: Der Kefir, seine Entstehung und Beschaffenheit. (Pharm. Ztg. 1906, **51**, 555.)

Charles Thom: Pilze bei der Käsereifung: Camembert und Roquefort. (U. S. Dep. of Agric. Bur. of anim. Ind. No. 82, 1—39; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1014.)

Patente.

Salamon Székely und **Emerich Kovács** in Budapest: Verfahren zur Herstellung eines keimfreien, leicht verdaulichen Milchpräparats. D.R.P. 179185 vom 22. November 1904; Zusatz zum Patent 170637 vom 9. Juni 1904. (Patentbl. 1907, **28**, 524.) — Die Erfindung betrifft eine weitere Ausbildung des durch das Patent 170637 geschützten Verfahrens, welche darin besteht, daß man zwecks Gewinnung einer möglichst sterilen, die Eiweißstoffe in natürlichem Zustande enthaltenden Molke in die auf eine möglichst hohe, aber die Gerinnungstemperatur der Eiweißstoffe nicht erreichende Temperatur erwärmte, im geschlossenen Gefäß befindliche Milch Kohlensäure unter Druck einleitet und von dem dabei als zusammenhängende Masse ausgefallenen Casein die Molke dadurch vollständig trennt, daß man sie durch ein am Boden des Druckgefäßes befindliches Ventil vorsichtig in Fraktionen abläßt unter getrennter Gewinnung der mittleren (Haupt-)Fraktion.

Chemische Fabrik Güstrow Dr. Hillringhaus und Dr. Heilmann in Güstrow i. M. Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern und chemisch reiner Milchsäure aus milchsauren Salzen. D.R.P. 171835 vom 25. März 1905. (Patentbl. 1906, **27**, 1700.) — Zwecks Darstellung von Milchsäureestern werden die Salze der Milchsäure mit Alkoholen unter Zusatz einer Mineralsäure erwärmt und zwar in einem solchen Verhältnis, daß die zugesetzte Säure gerade die Base des milchsauren Salzes neutralisiert. Um reine Milchsäure aus diesen Estern zu gewinnen, werden dieselben durch Erhitzen mit Wasser in Milchsäure und Alkohol gespalten, worauf letzterer durch Destillation abgetrieben wird.

Dr. Alfred Beddies in Berlin: Verfahren zur Herstellung von fermentierten Käseprodukten. D.R.P. 177882 vom 2. März 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 301.) — Es ist bekannt, daß die einzelnen Käsesorten ihren spezifischen Geschmack durch verschiedenartige Spaltpilze und Gärvorgänge erhalten. Dabei ist die Qualität des Endproduktes auch von der Beschaffenheit der Rohstoffe bezw. des Nährstoffes für die Spaltpilze usw. abhängig. Nach dem vorliegenden Verfahren wird ein neues Käseprodukt durch Einleitung bestimmter Fermentationen in folgender Weise gewonnen: Man löst 5—10 Teile Traubenzucker in Milch und bringt diese Lösung mit genügend Weinhefe in Gärung. Das erhaltene vergorene Produkt versetzt man mit ausgewaschenem, reinem, frischem Magerkäse, beispielsweise im Verhältnis von 1:10 und läßt das Ganze in relativ trockener Form nachreifen. — Das auf diese Weise gewonnene Käseprodukt besitzt einen eigenartigen pikanten Geschmack und eignet sich zum direkten Verkauf oder als fermentatives Zusatzmittel oder Halbfabrikat zur Herstellung von Fett- und Magerkäse.

Louis Collardon in Leipzig: Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Casein oder eiweißhaltigen Stoffen. D.R.P. 174877 vom 17. Februar 1904. (Patentbl. 1907, **27**, 2313.) — Plastische Massen aus Casein oder eiweißhaltigen Stoffen werden dadurch erhalten, daß man das Casein mit Cellulosexanthogenat oder Hydrothiocellulose vermischt und die Cellulose aus der Celluloseverbindung freimacht, wobei auch ein Härten des Caseins in an sich bekannter Weise vorgenommen werden kann. Man kann das Casein trocken anwenden oder mit einem Mittel, welches die Oberfläche des Caseins befeuchtet und aufquillt. Man kann hierfür alkalische Mittel, wie anorganische oder organische Basen, oder auch Säuren, Phenole etc. anwenden. — Das Verfahren liefert eine vollkommen homogene, transparente Masse, die hart und trotzdem biegsam ist. *A. Oelker.*

Bier.

J. F. Hoffmann: Einige den Wassergehalt betreffende Regeln für den Einkauf und die Behandlung von Braugerste. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 534—535.) — Verf. bespricht zuerst die Vorteile, welche der Einkauf von trockener Gerste sowie der Einkauf von Gerste nach Trockensubstanz bildet und kommt hierbei zur Aufstellung folgender Regeln: 1. Man kaufe Gersten so trocken wie möglich ein. 2. Solange trockenes Material nicht zu erhalten ist, bringe man es in einen trockenen Zustand und suche es bei der Lagerung möglichst trocken zu halten. 3. Man kaufe Gerste nur unter Berücksichtigung des Wassergehaltes und unter Heranziehung der vom Versuchskornhause veröffentlichten Preistabelle, aus welcher sich die Wertunterschiede bei verändertem Wassergehalte sofort ersehen lassen. Im 2. Teil der Abhandlung werden die Regeln für die Lagerung und Behandlung der Gerste sowohl in Siloschächten wie auf Böden besprochen. *J. Brand.*

H. Seyffert: Beitrag zur Chemie der Gerstenspelzen. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 545—546.) — Verf. hat bereits früher (Z. 1905, **9**, 429) festgestellt, daß neben einem unlöslichen Gerbstoffe auch ein löslicher in den Gerstenspelzen vorhanden ist, ferner wurde ein Bitterstoff in denselben nachgewiesen. Diese Körper sind in reinem Wasser äußerst schwer löslich, dagegen in Wässern, welche reichlich Carbonate enthalten, ganz erheblich leichter löslich. Aus diesem Grunde eignen sich mäßig harte Wässer im allgemeinen besser zum Weichen und Mälzen, weil dadurch diese als Geschmacksstoffe höchst unedlen Körper mit dem Weichwasser entfernt werden. Verf. machte noch die Beobachtung, daß diese von ihm extrahierten Bitterstoffe stark schimmel- und bakterienfeindlich wirken. Außerdem sind dieselben

sehr hygroskopisch und glaubt Verf. daher, daß dieselben den Zweck haben, das Gerstenkorn vor übermäßig starkem Austrocknen zu schützen. *J. Brand.*

J. Brand: Über die Bedeutung der Mehligkeitsprobe für die Beurteilung des Brauwertes der Gerste. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 661—667.) — Über die Ursache der Mehligkeit und Glasigkeit der Gersten ist man sich heute noch nicht klar. Während man früher der ursprünglichen Mehligkeit und Glasigkeit eine gewisse Bedeutung beimaß, legt man heute nur der Glasigkeit der Gerste nach dem Weichen und Trocknen, der sogenannten bleibenden Glasigkeit, einen Wert für die Beurteilung derselben bei. Verf. hat die gegenwärtig gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der bleibenden Härte verglichen und gefunden, daß dieselben im allgemeinen zufriedenstellende Resultate ergeben. Gersten mit einem höheren Prozentgehalt an glasigen Körnern sind gewöhnlich auch proteinreicher; es läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß die bleibende Glasigkeit auf das reichlichere Vorhandensein stickstoffhaltiger Körper zurückzuführen ist. Weitere Untersuchungen ergaben, daß auch die Glaskörner des Malzes einen bedeutend höheren Proteingehalt aufweisen als die mehligen. Die Gerstenkörner mit bleibender Glasigkeit erzeugen auch das glasige Malz und dieses gibt bei der sog. Sinkprobe die Sinker, die oft über zwei Prozent höheren Proteingehalt aufweisen als die Schwimmer. Die Bestimmung des Mehligkeitsgrades der Gerste nach dem Weichen gibt wichtige Anhaltspunkte für die Verarbeitung der Gerste in der Mälzerei, doch läßt der Mehligkeitsgrad keinen sicheren Schluß auf den Gesamtstickstoffgehalt der Gerste zu und kann deshalb die Bestimmung desselben die Stickstoffbestimmung nicht ersetzen. Nach Ansicht des Verf.'s verdient die Bestimmung der bleibenden Glasigkeit oder, was dasselbe ist, des Mehligkeitgrades bei der Einfachheit der Ausführung die weiteste Beachtung. *J. Brand.*

Stockmeier und **Wolfs:** Beitrag zur Extraktbestimmung in Gersten und zur Abhängigkeit des Extraktgehaltes vom Gehalte an Stickstoffsubstanzen. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 252—254.) — Angeregt durch die Veröffentlichungen von Reichard und Purucker (**Z.** 1906, **12**, 369), sowie von Graf (**Z.** 1906, **12**, 568) haben die Verff. von 34 Gersten den Extraktgehalt nach der Methode Lintner-Graf sowie den Proteingehalt bestimmt. Die Resultate, welche in einer Tabelle zusammengestellt sind, bestätigen die schon früher gemachten Beobachtungen, daß mit steigendem Stickstoffgehalte der Extraktgehalt in der Gerste abnimmt. *J. Brand.*

H. Schjerning: Über die Eiweißstoffe der Gerste im Korn selbst und während des Malz- und Brauprozesses. (Berichte des Carlsberg-Labor. 1906, **6**, 229—307; Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 574—576, 593—596, 615—617, 628—632, 648—651, 671—674 und 685—691.) — Nach der Ansicht des Verf.'s ist es wegen des relativ großen Analysenfehlers (ungefähr 1 % Eiweiß), mit dem man bei der Bestimmung des Eiweißes in der Gerste zu rechnen hat, irreführend, den Eiweißgehalt als wertbestimmenden Faktor bei der Bonitierung der Braugerste zugrunde zu legen. [Mit Recht wendet sich der Ref. Windisch gegen diese unrichtige Behauptung; die ungeheueren Differenzen, die Verf. bei seinen Eiweißbestimmungen der Gerste erhält, kommen daher, weil derselbe nur 3—4 g ganzer Körner zur Ausführung dieser Bestimmung verwendet. — Ref.] Eine Reihe von Versuchen beschäftigen sich mit dem Wachstum und der Reifung der Gerste; es wird hierbei festgestellt, daß Gersten mit solchen kurzen Perioden durch die Überreife leichter einen Verlust an Trockensubstanz erleiden, als Gersten mit langer Entwickelungsperiode. Die Gerste hat ihre Vollreife erreicht, wenn die Umwandlung der löslichen Kohlenhydrate in unlösliche und der löslichen Eiweißstoffe in unlösliche aufgehört oder ihr Maximum erreicht hat, in gleicher Weise werden die Umwandlungen der Stickstoffverbindungen während der

verschiedenen Entwickelungsperioden und der verschiedenen Erntebedingungen studiert. Während der Lagerung der Gerste findet wahrscheinlich kein Atmungsverlust statt, wenn die Gerste bei der Ernte den richtigen Reifegrad hatte, ebenso gehen unter diesen Bedingungen bei den Stickstoffbestandteilen wesentliche Veränderungen nicht vor sich mit Ausnahme der Albumine I und II. Wird die Gerste in einem früheren Stadium geerntet, so ist sie ärmer an Stickstoff, als wenn sie später geerntet wird. Die chemische Zusammensetzung der Trockensubstanz ist in bezug auf die verschiedenen Gruppen stickstoffhaltiger Substanzen, die Asche und die wasserlöslichen Verbindungen nicht abhängig von der Species, der Varietät und dem Typus der Gerste. Die Beschaffenheit des Bodens, ebenso das Klima üben einigen Einfluß auf die Menge an Mineralbestandteilen in der Gerstentrockensubstanz und ebenso in einem gewissen Grade auch auf die Menge des Gesamtstickstoffes und des Amino-Amidstickstoffes aus, wogegen in bezug auf die anderen Gruppen stickstoffhaltiger Substanzen der Einfluß dieser Faktoren weniger deutlich ist als der Reifegrad und die Lagerdauer. *J. Brand.*

W. Windisch und **W. Vogelsang:** Über die Art der Phosphorsäureverbindungen in der Gerste und deren Veränderung während des Weich-, Mälz-, Darr- und Maischprozesses. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 516—519 und 556—558.) — Bei der Rolle, die die Gerste im Brauprozeß spielt, war es von Interesse und Wichtigkeit, die Form, in welcher die Phosphorsäure in dieser Frucht sich vorfindet, zu untersuchen und zu ergründen. Nach Ausführung von orientierenden Untersuchungen über das Verhältnis der Gesamt-, der löslichen anorganischen und organischen Phosphorsäure in Gerste und Malz wurden die Untersuchungen in der Weise ausgedehnt, daß nicht nur die Gersten und die betreffenden Auszüge untersucht, sondern auch diese Gersten vermälzt wurden und mit den erhaltenen Grünmalzen und Malzen und deren Auszügen die entsprechenden Phosphorsäure-Bestimmungen vorgenommen wurden. Aus den Untersuchungen ergaben sich folgende Resultate: 1. Die Gerste enthält keine anorganische Phosphorsäure. 2. Bei Gegenwart von Wasser tritt Hydrolyse der organischen Phosphorsäureverbindungen ein. 3. Die Spaltung ist auf enzymatische Wirkung zurückzuführen, wie aus der Behandlung der Gerste mit Salzsäure sowie mit kochendem Wasser zu ersehen ist. 4. Durch den Keimprozeß findet ein Abbau der organischen Phosphorsäureverbindungen statt. 5. Dieser Abbau wird möglicherweise bei der Keimung durch Belichtung beeinflußt. 6. Im Malz tritt bei Gegenwart von Wasser Hydrolyse der Phosphorsäureverbindungen ein. 7. Durch den Maischprozeß wird diese Spaltung beschleunigt. 8. Auch hier ist diese Spaltung auf enzymatische Wirkung zurückzuführen, wie aus der Behandlung des Malzes mit Salzsäure sowie mit Alkohol ersichtlich ist. *J. Brand.*

F. Eckhardt: Meßplatten zur genauen Ermittlung der Blattkeimlänge im Malz sowie zur Bestimmung von Kornlänge und Kornbreite bei Gerste und Malz. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 667—670.) — Da die Beurteilung der Blattkeimlänge viel vom subjektiven Ermessen des Beobachters abhängt, hat Verf. eine Meßplatte konstruiert, mit Hilfe derer genau die Kornlänge bestimmt werden kann. Auf eine Glasplatte ist ein spitzer Winkel eingraviert, der durch Längsstreifen wieder geteilt wird in $^3/_4$, $^2/_3$, $^1/_2$, $^1/_3$ und $^1/_4$. Will man die Blattkeimlänge eines Malzkornes bestimmen, so legt man dasselbe auf einen Spiegel, bringt die Glasplatte, welche mit 3 mm hohen Glasfüßchen versehen ist, darüber und bringt das Korn in die Lage, daß es mit seinen Enden die Schenkel des Winkels berührt. Bild und Spiegelbild des Korns müssen sich dabei decken. Mit Hilfe der Längsstreifen läßt sich nun leicht die Länge der Blattkeime ablesen. Der ganze Apparat ist patentamtlich unter No. 287908 geschützt. Im gleichen Etui ist eine zweite Platte vorhanden, welche nach dem gleichen Prinzip die Kornbreite und Kornlänge zu messen gestattet. *J. Brand.*

Bergdolt: Zur Beurteilung des Malzes nach der Schnittprobe. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 365—366.) — Die physikalische Prüfung ist für die Beurteilung eines Malzes nicht ohne Bedeutung, doch haftet gerade diesem Teil der Malzanalyse eine große Unsicherheit an. Verf. führte mit einer Anzahl von hellen und dunklen Malzen von verschiedener Kornbeschaffenheit vergleichende Schnittproben mit den Kornprüfern von Grobecker, Pohl und Printz aus. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Resultaten läßt sich ersehen, daß sich große Differenzen in der Mehligkeitsbestimmung bei Verwertung von verschiedenen Apparaten ergeben und daß infolgedessen die Schnittprobe in ihrer jetzigen Ausführung keine zuverlässigen Resultate und mithin auch keine sicheren Anhaltspunkte zur Beurteilung eines Malzes gibt. Zur einwandfreien Orientierung über die Mehlkörperbeschaffenheit im Malz müßte man jedes Korn der Länge und Breite nach genau in der Mitte durchschneiden, was jedoch für die Praxis nicht ausführbar ist. *J. Brand.*

Andreas Kleemann: Untersuchungen über Malzdiastase. (Landw. Ver.-Stat. 1906, **63**, 93—134.) — Die diastatische Kraft des Malzes bestimmt Verf. im Gegensatz zu anderen Autoren (Kjeldahl, Effront, Lintner, Evans, Sykes und Mitchell) nicht durch Reduktion von Fehling'scher Lösung, sondern durch das Verhalten gegen Jodlösung, wobei er jedoch nicht die Einwirkungszeit, sondern die Diastasemenge (bezw. Malzmenge) zur Erreichung des Verschwindens der Jodreaktion, des achromatischen Punktes, variiert. Das Verfahren schließt sich also an das von Roberts für die Bestimmung der Verzuckerungskraft von Speichel- und Pankreassaft angewendete an. Bei der Anwendung dieses Verfahrens zur Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes übt die Gerstendiastase nur einen geringen Einfluß aus, da dieselbe bei Zimmertemperatur auch bei einer Menge von 200 Teilen Gerstetrockensubstanz auf 100 Teile Stärke innerhalb 48 Stunden nicht einwirkt und bei dem Temperaturoptimum für Gerstediastase, nämlich 47°, nach 5 ½-stündiger Reaktion die Wirkung von 200 Teilen Gerste hinter derjenigen von 2 Teilen Malz zurückbleibt. Verf. verfährt daher in folgender Weise: 10 g sehr fein gemahlenes Darrmalz oder von Grünmalz eine 10 g Trockensubstanz entsprechende Menge werden mit 500 ccm Wasser angerührt bezw. zerrieben, 1 ½ Stunde bei 35° C oder 6 Stunden bei 17,5° C unter öfterem Umschütteln digeriert, abgekühlt, filtriert und das Filtrat auf das 4-fache verdünnt. In einzelnen Fällen wird durch weiteres Verdünnen ein Auszug 1:500 hergestellt. Die Wirksamkeit dieser Malzauszüge nimmt bei Zimmertemperatur bereits nach 3 Stunden ab; sie können bei niedriger Temperatur konserviert werden. Zur Bestimmung füllt man je 10 ccm einer Stärkelösung, welche 2 g Trockensubstanz Lintner'scher löslicher Stärke in 100 ccm enthält, in 10—12 Reagenzgläser aus Jenaer Glas — (etwa sich lösendes Alkali bedingt Fehler) —, gibt steigende Mengen des Malzauszuges zu, schüttelt durch und füllt mit destilliertem Wasser zu 15 ccm auf. Die zuzusetzenden Mengen des Auszuges betragen bei Darrmalz 1,0 bis 2,0 ccm in Intervallen von 0,2 ccm, bei Grünmalz 0,4 bis 1,0 ccm in Stufen von 0,1 ccm. Für die Ermittelung der Zwischenwerte bei Grünmalz dient der Auszug 1:500, von welchem 1,0 bis 2,0 ccm genommen werden. Nach 3-stündigem Verweilen im Wasserbade von 55° werden die Röhrchen schnell abgekühlt, von ihrem Inhalt je 5 ccm mit 200 ccm Wasser und 5 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung gemischt und die Farbentöne auf einer weißen Unterlage sofort verglichen. Den achromatischen Punkt ergibt dasjenige Röhrchen, dessen Inhalt die gleiche gelbe Farbe zeigt wie der mit Wasser allein angestellte blinde Versuch. Als Fermentativvermögen (F. J.) bezeichnet Verf. die durch 1 Teil Malztrockensubstanz bis zur Gelbfärbung mit Jod verzuckerte Menge wasserfreier löslicher Stärke, also den Ausdruck 100 dividiert durch 2,5 $\times$ Anzahl der verbrauchten ccm Malzauszug 1 : 200 = 100 dividiert durch die Anzahl der verbrauchten ccm Malzauszug 1 : 500. Da geringe

Säuremengen die Wirkung der Diastase begünstigen, so muß die nach **Lintner** hergestellte lösliche Stärke nach dem Auswaschen neutralisiert werden durch Zugabe der durch Titration ermittelten notwendigen Laugenmenge und abermaliges Auswaschen. Die diastatische Kraft von Mischungen aus mehr als 80 % Gerste und weniger als 20 % Malz läßt sich nach diesem Verfahren nicht bestimmen. In ähnlicher Weise, wie vorstehend angegeben, kann das Fermentativvermögen auch nach der Reduktionsmethode ermittelt werden, indem nach der Verzuckerung mit 20 ccm **Fehling**'scher Lösung im kochenden Wasserbade erhitzt und in bekannter Weise dasjenige Röhrchen ermittelt wird, das eben keine Kupferreaktion mehr zeigt. Der Ausdruck für das nach dieser Methode bestimmte Fermentativvermögen F. M., nämlich 100 dividiert durch 2,5 × der Anzahl der verbrauchten ccm Malzauszug 1 : 200, gibt an, wieviel Teile wasserfreier löslicher Stärke in 2 %-iger Lösung innerhalb 3 Stunden bei 55° durch 1 Teil Malztrockensubstanz soweit verzuckert werden, daß daraus das für die angewendeten Verdünnungen erreichbare Maximum von 77,5 % Maltose gebildet wird. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte sind naturgemäß verschieden, Verf. empfiehlt jedoch die Jodmethode als die einfachere. Der Verlauf der Diastasebildung wurde durch Keimversuche ermittelt, welche in einem auf konstanter Temperatur gehaltenen, und von mit Wasserdampf vollständig gesättigter Luft durchströmten Apparat ausgeführt wurden. Es ergab sich, daß für ein und dieselbe Gerstensorte ein bestimmter nach der Weichdauer sich richtender Wassergehalt bei einer bestimmten Keimtemperatur zur Bildung des Maximums an Diastase notwendig ist, daß aber auch die Art der Wasserzuführung von Einfluß ist, insofern, als das durch die Weiche aufgenommene Wasser nicht so günstig wirkte, wie das durch Bestäuben während des Keimprozesses absorbierte. Mit der aufgenommenen Wassermenge steigt aber auch der durch die Atmung verursachte Trockensubstanzverlust. *A. Scholl.*

G. Ellrodt: Unterschied des Diastasegehaltes von Malzen aus großkörnigen und kleinkörnigen Gersten. (Zeitschr. Spiritusind. 1906, **29**, 207—210.) — Um zu erproben, inwieweit bei gleichem Eiweißgehalte die kleinkörnige Gerste der großkörnigen überlegen ist, wurden 2 Gersten unter vollständig gleichen Bedingungen vermälzt und auf diastatische Kraft geprüft. Die Untersuchungen ergaben, daß selbst bei gleichem Eiweißgehalt und bedeutend schlechterer Keimfähigkeit eine kleinkörnige Gerste vom Tausendkörnergewicht 29—30 g einer solchen vom Tausendkörnergewicht 44—45 g in bezug auf Diastasebildung weit überlegen ist. Nach Berechnung des Verf.'s kommt bei einer großkörnigen Gerste die diastatische Einheit doppelt so teuer zu stehen, als bei einer kleinkörnigen. Da nun für die Brennerei hauptsächlich der Diastasegehalt, für die Brauerei hingegen der Extraktgehalt eines Malzes von Bedeutung ist, so sind Gersten mit niedrigem Tausendkörner- und Hektoliter-Gewicht und hohem Eiweißgehalt als Brennereigersten, dagegen solche mit hohem Tausendkörner- und Hektoliter-Gewicht und niedrigem Eiweißgehalt als Braugersten zu bezeichnen. *J. Brand.*

J. K. Lintner: Malze mit abnorm langer Verzuckerungszeit. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 637—642.) — Bayerische Malze verzuckern im Laboratorium gewöhnlich innerhalb 30—40 Minuten; langsamer verzuckernden Malzen wird mit Mißtrauen begegnet. Es wurde aber wiederholt beobachtet, daß solche im Laboratorium schlecht verzuckernde Malze sich in der Praxis ohne Schwierigkeiten verarbeiteten. Es war nun die Frage zu beantworten, warum die im Laboratorium beobachtete Verzögerung sich nicht auch in der Praxis bemerkbar machte. Der Unterschied konnte in der Verschiedenheit der Abmaischtemperaturen gefunden werden. (Im Laboratorium 70°, in der Praxis 75°.) Es wurden eine Reihe von Malzen im Laboratorium bei 70° wie bei 75° gemaischt. Es ergab sich bei allen Malzen eine wesentliche Abkürzung der Verzuckerungszeit bei der Abmaischtemperatur von 75° C. Diese

Abmaischtemperatur würde also im Laboratorium zu einer günstigeren Beurteilung der Malze führen. Die langsam verzuckernden Malze enthalten meist das Aroma des bayerischen Malzes vorzüglich ausgeprägt und die Farbe ist ziemlich dunkel. Die Extraktausbeute aus solchen Malzen ist wohl meist geringer; dies könnte aber, da Würzen aus solchen Malzen weniger stark vergären, durch Heruntergehen mit der Konzentration der Stammwürze aufgewogen werden. Ohne Zweifel hat man es in der Brauerei auch bei dunklen Malzen mit einem Überschuß an diastatischer Kraft zu tun. Diese einzudämmen, ist auch das Ziel fast aller Maischverfahren, auch des bayerischen. Die Erzeugung niedrig vergorener extraktreicher Biere wird leichter durchzuführen sein, wenn das Malz die Bedingungen dazu mitbringt, als wenn man sich auf Modifikationen in der Ausführung des Maischprozesses verlegen muß.

J. Brand.

K. Scholvien: Die Bestimmung des Wassergehaltes in Malz und Gerste mittels eines neuen Trockenschrankes. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 667—668.) — Ulsch (**Z.** 1906, **11**, 344) hat einen Trockenschrank mit Luftzirkulation konstruirt, in welchem es möglich ist, Wasserbestimmungen in Gerste und Malz bereits in 1 $^3/_4$ Stunden auszuführen. Die Raschheit der Trocknung wird dadurch erzielt, daß jedes Schiffchen, welches die zu trocknende Substanz enthält, sich in einer eigenen Röhrenkammer befindet, sodaß die beim Trocknen weggehenden Wasserdämpfe nicht mit den anderen im gleichen Trockenschranke befindlichen Proben in Berührung kommen können. Da Verf. glaubt, daß die bei diesem Apparate zur Verwendung kommenden Schiffchen einen wünschenswert luftdichten Abschluß nicht zulassen, hat er selbst einen neuen, auf demselben Prinzip beruhenden Apparat konstruiert, nur werden statt der Schiffchen mit Glasstopfen verschließbare Trockengläschen verwendet. Kontrollversuche mit dem Christ'schen Trockenschrank zeigen, daß bei dem neuen Apparat bereits nach 2 Stunden die Trocknung vollständig erreicht wurde, während dieselbe bei dem Vergleichstrockenschrank ohne Luftventilation längere Zeit beanspruchte und unter Umständen um 0,13 % niedrigere Resultate ergab. *J. Brand.*

J. Jais: Nachtrag zur Bestimmung des Wassergehaltes in Malzen und Gerste mittels des Ulsch'schen Trockenschrankes. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 209.) — Anschließend an seine früheren Mitteilungen über die großen Vorzüge dieses Apparates beschreibt Verf. die Einrichtung dieses Apparates mit der von G. Barth eingeführten Gasregulierung durch den Gasregulator-Manometer von Gartrell. Durch diese Vorrichtung hat der Apparat eine handlichere Form bekommen und ist auch die Möglichkeit der Trockungen bei höheren Temperaturen (bis zu 121° C) gegeben; auch läßt sich die Trockentemperatur momentan ändern, was bei der früheren Vorrichtung nicht möglich war. *J. Brand.*

F. Eckhardt: Die Bedeutung des Sortierens von Gerste und Malz im Laboratorium. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 523—527 und 538 bis 543.) — Um rasch Vergleichswerte über die Korndicke zu erhalten, bedient man sich geschlitzter Siebe. Der am meisten verbreitete Sortierapparat ist der von Prof. Vogel mit 2,8, 2,5 und 2,2 mm Schlitzweite. Das dickere Korn ist im allgemeinen das schwerere, und bedeutet die Sortierung nach der Dicke auch eine Sortierung nach der Breite und Form. Jedenfalls hat bei der Gerstenbonitierung das Ergebnis der Sortierung neben dem Stickstoffgehalt und der Milde des Korns die größte Bedeutung. Die Sortierung gibt außerdem auch Aufschluß über die Gleichmäßigkeit der Körner. So wichtig die Sortierung der Gerste bei der Bonitierung und Beurteilung der Kaufmuster ist, so wichtig ist sie auch bei der Übernahme der Lieferung; keine Untersuchung gibt rascher und bestimmter Aufschluß über die Identität oder Nichtidentität von Lieferung und Muster. An verschiedenen Beispielen zeigt Verf. daß auch die Sortierung von Malz manche Schlußfolgerung und Rückschlüsse gestattet. Man sollte

die Untersuchung von Gerste und Malz durch Sortierung um so weniger unterlassen, als sie sich sehr rasch und leicht ausführen läßt und bei Einhaltung der richtigen Bedingungen auch genügend zuverlässige Resultate ergibt. *J. Brand.*

H. Hanow: Etwas über die Seck'sche Laboratoriums-Malzschrotwalzenmühle. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 441—447.) — Auf dem VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom hat H. van Laer ein an den Kongreß gerichtetes Memorandum von G. de Gayter übergeben, welches die Zerkleinerung von Malzproben für die Handelsanalysen betraf. In demselben werden die Mängel der gegenwärtig gebräuchlichen Mühlen besprochen und besonders die Seck'sche Mühle, die in den Laboratorien vielfach Eingang gefunden hat, als sehr mangelhaft bezeichnet. Hanow hält die dieser Mühle gemachten Vorwürfe für ungerechtfertigt und weist darauf hin, daß die damit arbeitenden Stationen hinreichend übereinstimmende Resultate erzielen. In dem Memorandum von Gayter werden die Konstrukteure aufgefordert, zweckentsprechendere Mühlen zu konstruieren und diesbezügliche Wünsche zum Ausdruck gebracht. Auf Antrag van Laer's wurde die Angelegenheit auf den nächsten Kongreß verschoben und sollten bis dahin die Versuchsstationen der einzelnen Länder entsprechende Vorschläge machen. *J. Brand.*

C. Bühler: Malzmühle und Malzschrot. (Wochenschr. Brauerei 1906, **29**, 663—667.) — Abgesehen von der Lösung des Malzes ist die Ausbeute in erster Linie abhängig von der Beschaffenheit des Schrotes, von der richtigen Zusammensetzung desselben in bezug auf Spelzen, Schrot und Mehl. Verf. hat eine Reihe von Schrotsortierungen vorgenommen und den Einfluß der Zusammensetzung des Schrotes auf die Extraktausbeute studiert. Aus seinen Untersuchungen ergibt sich, daß ein Schrot anzustreben ist, das neben einem gewissen Prozentsatz wenig zerrissener Spelzen möglichst wenig Grobgriese, dagegen möglichst viel Feingriese und Mehl enthält. Es werden nun die verschiedenen Mühlen, welche zur Schrotbereitung in Gebrauch sind, kritisch besprochen, das sind die Zweiwalzenmühle, die Vierwalzenmühle, die Hauschildmühle und die Seck-Mühle, und Winke zur Verbesserung derselben gegeben. Zur Kontrolle des Schrotes im Betriebe werden 2 Siebe mit Maschenweite 9 und 36 genügen, woraus 3 Sortierungen gewonnen werden können. 1. Spelzen, 2. Grobgries, 3. Feingries und Mehl. Verf. hofft durch seine Untersuchungen den Mühlenfabrikanten den Weg gezeigt zu haben, wie eine Mühle zur Erzielung einer Höchstausbeute beschaffen sein muß. *J. Brand.*

O. Pankrath: Zur Malzuntersuchung in geschlosssenen Bechern. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 377—378.) — Als Hauptvorteile von geschlossenen Maischbechern hält Verf. eine leichtere Regulierbarkeit der Temperatur, sowie eine geringere Verdunstung. Verf. beschreibt den von ihm benutzten vierfachen Maischapparat mit geschlossenen Bechern und Rührwerk, der durch eine Zeichnung anschaulich gemacht wird. *J. Brand.*

M. Bermann: Ein Weg, Farbbestimmungen von Malzen in kürzester Zeit auszuführen. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 584—585.) — Den Farbenton eines Malzes binnen weniger Minuten konstatieren zu können, wäre für die Praxis unstreitbar in vielen Fällen von großem Vorteil namentlich bei der Erzeugung hochgedarrter Malze, wo die Farbenschwankungen gleich sehr beträchtliche sein können. Verf. machte verschiedene Versuche, ein dementsprechendes Verfahren ausfindig zu machen. Die besten Resultate erhielt Verf. auf folgende Weise: Auf der Seck-Mühle geschrotetes Malz wird mit 400 ccm destilliertem Wasser von 75° C eingemaischt und genau 5 Minuten ununterbrochen kräftig gerührt, sodann ohne Abkühlung sofort filtriert. Die ersten ablaufenden Anteile werden nochmals zurückgegossen. Um mit der Kongreßmethode übereinstimmende Resultate zu bekommen,

nimmt man nach den Erfahrungen des Verf.'s bei sehr gut gelösten Malzen 55 g für Münchener, 60 g für Wiener und 67 g für Pilsener Malze; bei mittelgut gelösten Malzen ist die Menge um je 5 g pro Malzsorte zu erhöhen. Verf. will in dieser Methode keinen Ersatz des regulären Verfahrens sehen, sondern dieselbe nur als Notbehelf anwenden, wo es von Vorteil ist, ein rasches Resultat selbst einigermaßen auf Kosten der Genauigkeit zu erhalten und hält eine Kontrolle nach der Kongreßmethode stets für angezeigt. *J. Brand.*

O. Pankrath: Über den Einfluß verschiedener Brauwässer auf den Maischprozeß. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 680—683 und 691—694.) — Zu den vergleichenden Versuchen wurden Pilsener- sowie Wiener-Malze mit destilliertem Wasser, sowie mit einem gips- und kochsalzhaltigen Brunnenwasser (74,2 g Gyps und 48,3 g Kochsalz pro Hektoliter) und mit einem kalkhaltigen Quellwasser (34,6 g kohlensaurer Kalk pro Hektoliter) eingemaischt. Bei beiden Malzen wurde durch das Brunnenwasser die Ausbeute um 1,7 % gesteigert. Der Stickstoffgehalt der Würzen hat weder beim Pilsener- noch beim Münchener-Malz eine Änderung erfahren. Der Gips hatte günstige Einwirkung auf den Bruch und den Glanz der Würzen und lieferte kräftigeren Bruch. Während durch den Gips die Endvergärung herabgesetzt wurde, ist dieselbe durch den kohlensauren Kalk meist erhöht worden. Der Aschengehalt der Biere wurde durch den kohlensauren Kalk herabgesetzt. Ermittelungen der Sudhausausbeuten, bei denen das Brunnenwasser zum Maischen gebraucht wurde, ergaben, daß die Laboratorienausbeute des Grobschrotes stets erreicht wurde, während die Sudhausausbeuten mit dem kohlensauren kalkhaltigen Quellwasser trotz sorgfältiger Auslaugung der Treber gegen die Laboratorienfeststellungen zurückblieben. Jedenfalls ergeben die Versuche, daß die Zusammensetzung der Brauwasser keineswegs so bedeutungslos ist, wie man dies in neuerer Zeit annimmt. *J. Brand.*

O. Mohr: Die Verwendung des Eintauchrefraktometers zur Untersuchung von Betriebswürzen. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 609 bis 611.) — Vor kurzem hat Verf. gezeigt, wie das Zeiß'sche Eintauchrefraktometer zur Extraktermittelung in Laboratoriumswürzen bei der Malzanalyse Verwendung finden könnte. Verf. hat nun eine größere Anzahl Betriebswürzen von möglichst recht wechselnder Konzentration refraktometrisch und pyknometrisch untersucht, um die Daten zu gewinnen, aus denen sich eine Tabelle für die Umrechnung der Refraktometeranzeigen ableiten ließe. Es zeigte sich, daß das Verhältnis zwischen Refraktion und Würzekonzentration kein konstantes ist, sondern daß mit steigender Konzentration sich der Refraktionszuwachs für eine bestimmte Extraktmenge vergrößert. Verf. hat nun eine Tabelle berechnet, welche direkt die im Refraktometer abgelesenen Skalenteile in Extraktprozente nach Balling überträgt. *J. Brand.*

C. Bleisch und **H. Leberle**: Die Ausbeute und ihre Berechnung. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 521—522, 621—624 und 701—704.) — Im ersten Teil haben die Verff. den Beweis zu erbringen gesucht, daß durch die neue von Bleisch vorgeschlagene Berechnung der Sudhausausbeute Resultate erhalten werden, die vom wahren Werte nicht mehr weit entfernt sein dürften. Die Sudhausausbeute differiert gegen die Gärkellerausbeute plus Verluste durch Hopfen und Trub nur um rund 0,4 %. Im zweiten Teil der Arbeit werden die neuen Tabellen der Berliner Normaleichungskommission, die Schultze-Ostermann'sche, die amtliche österreichische sowie die Balling'sche Tabelle auf ihre Richtigkeit in sich geprüft. Es ergab sich, daß die drei erstgenannten Tabellen in sich vorzüglich stimmen, was aber bei der Balling'schen Tabelle nicht der Fall ist. Schultze hat schon vor 29 Jahren auf die Unrichtigkeit dieser Tabelle aufmerksam gemacht. Ferner wurden vergleichende Versuche zwischen der Proportionalitäts- und der Treberauswaschmethode ausgeführt.

Es wurde gefunden, daß die Proportionalitätsmethode kaum Werte ergibt, die mehr als rund $^1/_2$ % über dem eigentlichen Werte liegen, an der Proportionalitätsmethode soll deshalb nichts geändert werden. Es wäre wünschenswert, daß statt der Balling'schen Tabelle in Zukunft die der Normaleichungskommission, welche Mohr auf 17,5° C umgerechnet hat, oder die österreichische Tabelle, welche mit der deutschen fast vollständig übereinstimmt, zur Verwendung komme. Im dritten Teil der Arbeit vergleichen die Verff. die Gesamtausbeute in der Praxis mit der im Laboratorium. Es zeigte sich, daß die Laboratoriumgesamtausbeute im Mittel nur um 0,4° höher ist, als die Gesamtpraxisausbeute, was vollständig in den Fehlergrenzen liegt. Die Verluste durch die Stärke in den Trebern auf Extrakt gerechnet, betragen in der Praxis im Mittel 0,6 %, im Laboratorium ebenfalls 0,6 %. Bei dem großen Einfluß, den die Zusammensetzung des Brauwassers auf die Ausbeute ausübt, müßte in Zukunft bei Ausbeutegarantien unter allen Umständen der Laboratoriumsversuch mit dem Betriebswasser ausgeführt werden. *J. Brand.*

Mängel bei der Behandlung des Hopfens nach der Pflücke und im Verkehr. (Wochenbl. d. landw. Vereins in Bayern 1906, **96**, 889.) — Das Trocknen des Hopfens auf der Hopfendarre wird oft zu rasch durchgeführt, unter 8—10 Stunden kann auf keiner Darre ein normal farbiger Hopfen gewonnen werden. Eindringlich muß vor dem Schwefeln schlecht getrockneten Hopfens gewarnt werden, ein derartig begangener Fehler läßt sich nie wieder gut machen. Der Hopfen wird sauer und nimmt einen widerlichen Geruch an. Das Aufbewahren des Hopfens geschehe in trockenen und nicht in dumpfen Räumen. *J. Brand.*

C. Bleisch und **K. Runck**: Über das Nachdunkeln der hellen Biere. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 277—282.) — Für Malze, welche zur Herstellung von Pilsener Bieren dienen, eignen sich am besten solche, welche eine Farbe von 0,2—0,25 $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zeigen. Zu geringe Farbentiefen sind entschieden zu vermeiden. Verff. unternahmen eine Reihe von Versuchen im Laboratorium und im Betriebe, welche die verschiedenen Ursachen der Nachfärbung der Würze während des Sudprozesses klarlegen. Von großem Einfluß ist die Zusammensetzung des Brauwassers, indem ein starker Gehalt an kohlensaurem Kalk alle Zufärbungen ungemein begünstigt. Durch Gipsen, besonders aber durch gründliches Auskochen des Brauwassers und auch des Anschwänzwassers kann die schädigende Wirkung auf die Farbe der hellen Biere hintangehalten werden. Die Hopfenbestandteile bewirken wahrscheinlich zum größten Teil durch Oxydationsvorgänge die Zufärbung der gehopften Würzen. Zufärbung wird auch stark begünstigt durch Belüftung und hohe Temperaturen der Würze namentlich bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk besonders bei Temperaturen über 75° C. Luftabschluß verhindert fast jede Zufärbung. In sehr tiefen Pfannen herrschen während des Kochens infolge des darauf lastenden Druckes in den unteren Partien Temperaturen, welche nicht unwesentlich über 100° C liegen und die namentlich bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk, wie experimentell nachgewiesen ist, zufärbend wirken. Eiserne Pfannen werden im allgemeinen keinen Einfluß auf die Farbe des Bieres ausüben. Ebenso werden kupferne Pfannen trotz der besseren Leitungsfähigkeit des Kupfers gegenüber Eisen kaum eine Zufärbung verursachen. Ob Feuer- oder Dampfkochung angewendet wird, ist unter normalen Bedingungen für die Zufärbung vollständig gleichgültig. *J. Brand.*

A. Fischer und **M. Kuensberg**: Mikroorganismen des Hopfens. (Letters on Brewing 1906, **5**, 268—270 und 366—367.) — Wenn Hopfen, wie bei der Herstellung von Ale, ins Faß gestopft wird, können die auf ihm vorhandenen Organismen Schaden stiften. Ein eigentümliches Umschlagen des Geschmackes einiger Ales war für die Verff. die Veranlassung, die auf Hopfen befindlichen Mikroorganismen-Arten festzustellen.

Als Material dienten hierzu verschiedene Sorten Hopfen von New York, Kalifornien, Oregon, Saaz und Spalt. Trotz der verschiedenen Gegenden, aus welchen die Hopfen stammten, wurde keine so große Ausbeute an Arten erzielt als erwartet worden war. Die Kulturen bestanden aus Hefen, Schimmelpilzen und Bakterien; von letzteren waren Kurzstäbchen vorherrschend. Sarcinen konnten nicht nachgewiesen werden. An Bakterien wurden von sieben Hopfenmustern neun verschiedene Arten isoliert. Sämtliche Bakterien wurden in fertiges Flaschenbier geimpft und während 14 Tagen im Thermostaten beobachtet. In fast allen Flaschen trat eine Vermehrung ein. Im Verlauf der Zeit waren die Bakterien jedoch abgestorben. Schädliche Wirkungen konnten nicht festgestellt werden. Fast alle Kulturen enthielten Torula-Arten, sowohl weiße wie rosa gefärbte. An Hefen wurden von Spalter Hopfen zwei Kolonien isoliert; sie gehörten wahrscheinlich der gleichen Rasse an. — In einer zweiten Mitteilung bringen Verff. eine genauere Beschreibung der isolierten Mikroorganismen.

H. Will.

R. Wahl und **N. H. Claussen**: Über die Wirkung des Eisens im pasteuriserten Bier. (Americ. Brew. Rev. 1906, **20,** 145.) — Verff. fanden durch Versuche im Laboratorium wie in der Praxis die Angaben Brand's (**Z.** 1905, **9,** 437), daß Eisen schon in ganz kurzer Zeit vom Bier angegriffen wird und hierbei Trübungen auftreten, vollauf bestätigt. Nach ihren Versuchen läßt sich durch Rhodankalium und Ausschütteln mit Äther noch 0,2 g Eisen im Hektoliter sicher nachweisen. Verff. untersuchten eine große Anzahl älterer pasteurisierter Biere in dieser Weise und konnten in solchen Bieren, welche absatzfrei waren, nie Eisen nachweisen. Doch nicht alle Biere, welche Absatz gebildet hatten, waren eisenhaltig; war Eisen vorhanden, so fand sich im Absatz immer wesentlich mehr Eisen vor als im klaren Biere. Das Eisen scheint demnach eine nicht unwesentliche Rolle bei der Bildung von Absätzen in pasteurisierten Bieren zu spielen. Das Eisen dürfte in den wenigsten Fällen von den Rohmaterialien stammen, da diese geringe Mengen Eisen schon im Laufe des Brauprozesses ausgeschieden werden, sondern erst beim Abfüllen in das Bier gelangen. Verff. pasteurisierten eisenfreie sowie eisenhaltige Biere. Nach 6 Wochen hatten sämtliche Biere einen geringen Bodensatz. Bei den eisenhaltigen Proben machte sich der Einfluß des Eisens in bezug auf Größe, Form und Farbe bemerkbar, besonders bei Aufbewahrung in der Kälte, während in der Wärme eine deutliche Schleierbildung eintrat.

J. Brand.

J. Brand und **J. Jais**: Zur Farbbestimmung der Würze und des Bieres mit $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Normaljodlösung. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29,** 337—339.) — Für die Praxis ist es wichtig, nicht nur den Farbgrad eines Bieres zu kennen, wie derselbe erhalten wird durch Vergleich des verdünnten Bieres mit Jodlösung, sondern sie will auch eine Vergleichsflüssigkeit zur Hand haben, welche die Farbe des ursprünglichen Bieres erkennen läßt. Dazu eignet sich Jodlösung nicht, weil sie in stärkerer Konzentration im Farbenton nicht mehr der Bierfarbe gleicht, sondern einen weit röteren Farbton zeigt. Sehr geeignet ist hierzu aber ein von Brand gemischter Teerfarbstoff in schwach weingeistiger Lösung (**Z.** 1900, **3,** 272). Bei der Vereinbarung für Malzuntersuchung 1898 wurde als Ausgangspunkt für die Farbbestimmung der Malzwürzen an Stelle der bisher gebräuchlichen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung die $^1/_{100}$ N.-Jodlösung vorgeschlagen. Notwendigerweise mußte nun, um von der Farbe der Malzwürze auf die Farbe des Bieres vergleichende Schlüsse ziehen zu können, auch der Farbbestimmung von Bieren die $^1/_{100}$ N.-Jodlösung zugrunde gelegt werden. Bei den Vereinbarungen zur Malzuntersuchung auf dem Berliner Kongreß 1903 wurde wieder zur $^1/_{10}$ N.-Jodlösnug zurückgegriffen. Verff. machen darauf aufmerksam, daß sich die mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung bestimmte Farbe nicht durch einfache Multiplikation mit 10 in die mit $^1/_{100}$ N.-Jodlösung bestimmte Farbe umrechnen läßt oder umgekehrt; so

z. B. entspricht die mit $^1/_{10}$ Normallösung bestimmte Farbe 4 nicht der mit $^1/_{100}$ Normallösung bestimmten Farbe 40, sondern der Farbe 62,5. Verff. haben 2 Tabellen veröffentlicht, die einen direkten Vergleich zulassen. *J. Brand.*

F. Löwe: Diagramm zur Ermittelung der Stammwürze aus Alkohol- und Extraktgehalt. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 449—450.) — Zwischen der Stammwürze w, dem Alkoholgehalte a und dem Extraktgehalte e eines Bieres besteht bekanntlich die empirisch ermittelte Gleichung:

$$w = \frac{2,0665 \times a + e}{100 + 1,0665 \times a}.$$

Auf Grund dieser Gleichung hat Verf. ein Diagramm gezeichnet; es gestattet ohne Rechnung zu gegebenem Alkohol- und Extraktgehalte die zugehörige Stammwürze abzulesen. Die Anregung „die Ackermann'sche Rechenscheibe zur Ermittelung des Alkohol- und Extraktgehaltes im Biere durch einen Rechenapparat zur Ermittelung der Stammwürze zu ergänzen" ist aus der Landwirtschaftlichen Versuchstation Wien an die Firma Zeiß herangetreten. Die aus dem Eintauchrefraktometer, den Aräometern und der Ackermann'schen Rechenscheibe bestehende Apparatur zur Massenanalyse von Bieren ist nun durch das Diagramm um ein weiteres Glied vermehrt worden. Die Benutzung des Diagramms wird an einigen Beispielen gezeigt. *J. Brand.*

H. Stadlinger: Zur Extraktrest- und Alkoholbestimmung im Biere. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 624—628.) — Nach den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln für das Deutsche Reich" erfolgt die Bestimmung des Extraktrestes und des Alkohols aus einem abgewogenen Volumen (75 ccm) des kohlensäurefreien Bieres. Verf. kann zur Ersparung zweier Wägungen die nachfolgende einfache und in der Praxis gut bewährte Methode empfehlen. Man pipettiert in ein Destillationskölbchen genau 75 ccm des auf 15° C temperierten kohlensäurefreien Bieres und bestimmt zunächst in üblicher Weise durch Vorlage eines bei 15° C geeichten, 50 ccm fassenden Pyknometers das absolute Gewicht von 50 ccm Destillat (G_1). Der aus obigen 75 ccm Bier im Kolben verbliebene, manchmal durch Eiweißausscheidungen getrübte Rückstand wird mit Hilfe von warmem Wasser in ein Pyknometer von 50 ccm Inhalt gegeben, durch weiteren Zusatz von Wasser auf die Marke ergänzt und schließlich gewogen (G_2). Mit Hilfe der vom Verf. berechneten Tabellen läßt sich ohne weiteres aus den für G_1 und G_2 gefundenen Zahlenwerten feststellen, wieviel Gramm Alkohol oder Extraktrest in 100 ccm Bier von 15° C enthalten sind. Diese Zahlen sind natürlich keine Gewichtsprozente; sie lassen sich in solche umrechnen, wenn man die aus den Tabellen erhaltenen Zahlen mit dem spezifischen Gewicht des Bieres dividiert. *J. Brand.*

O. Miskovsky: Über die Stickstoffsubstanzen im Bier. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 309—311.) — Auf Grund der neuesten Methoden versuchte Verf. die Stickstoffsubstanzen im Biere zu bestimmen und benutzte als Ausgangsmaterial ein klares helles Bier von Pilsener-Typus mit 36,96 g Trockensubstanz und 0,308 g Gesamtstickstoff pro Liter. Ammoniakstickstoff wurde durch Destillation von 1,5 l Bier mit Magnesia, die Eiweißstoffe teils nach Stutzer, teils nach Rümpler bestimmt. In 100 g Trockensubstanz des geprüften Bieres wurde gefunden in mg: Gesamtstickstoff 833, Eiweißstickstoff nach Rümpler 509, nach Stutzer 303, Ammonstickstoff 27, mit Magnesia koagulierender Stickstoff 122, Amidstickstoff 41, Amidosäurestickstoff nach Stanek 97, Xanthinstickstoff 35, Cholinstickstoff 24, Betainstickstoff 5, Histidinstickstoff 3, Lysinstickstoff 0. *J. Brand.*

Otto Reinke und **A. Wiebold:** Kohlensäurebestimmung im Bier. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1261—1262.) — Die Bestimmung der Kohlensäure im Biere

wird auf gasvolumetrischen Wege vorgenommen. Zu diesem Zwecke wird das Bier (etwa 100 ccm) in einem Erlenmeyer-Kolben zum Sieden erhitzt und die entweichende Kohlensäure in einer Gasbürette aufgefangen. Um Wasserdampf von der Gasbürette abzuhalten, ist ein kleiner Kühler zwischen dem Kolben und der Bürette angebracht, um eine Rückwärtsabsorption der Kohlensäure zu verhindern und um eine rasche Austreibung derselben aus dem Biere zu bewerkstelligen, wird dasselbe mit 70 g schwefelsaurem Ammoniak versetzt. Nach den Angaben der Verff. nimmt eine Kohlensäurebestimmung auf diesem Wege nur eine halbe Stunde in Anspruch und sollen die damit erhaltenen Resultate übereinstimmende Zahlen mit dem bekannten Verfahren nach Schultze und Langer ergeben. *J. Brand.*

Rohland: Über die Wirkung von Säuren, Laugen und Gärungsflüssigkeiten auf den Portlandzement. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 704—707.) — Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure wirken bedeutend stärker auf Zement ein, wie Schwefelsäure und Flusssäure, weil letztere schwer lösliche oder unlösliche Kalksalze bilden. Im Gegensatz zu den Säuren sind diejenigen Lösungen, welche Hydroxylionen (Kali, Natron, Kalk) enthalten, auf den erhärteten Zement ohne Einfluß, auf den erhärtenden sind sie von günstiger Wirkung. Salze, welche aus einer starken Säure und einer schwachen Basis zusammengesetzt sind, wie Chlorammonium, haben einen schädigenden Einfluß, Salze dagegen mit einer schwachen Säure und einer starken Basis, z. B. Soda, wirken im Beginn der Erhärtungsprozesse günstig und sind später ohne Einfluß. Teer und Mineralöle wirken auf den erhärteten Zement nicht ein, dagegen zerstören fette Öle, die Fettsäuren enthalten, das feste Gefüge des erhärteten Zements. Von den Gärungsflüssigkeiten üben die im Most und Wein vorkommenden Säuren keinen schädigenden Einfluß auf Zementbehälter aus. Viel ungünstiger liegen die Verhältnisse beim Bier; hier ist es hauptsächlich die Kohlensäure, die sich mit dem hydrolytisch abgespalteten Calciumhydroxyd zu leicht löslichem saurem Calciumcarbonat verbindet. In bezug auf das Verhalten von Kanal- und sonstigen Abwässern liegen keine einheitlichen Beobachtungen vor, Schwefelverbindungen sind im allgemeinen schädlich, auch haben einige Metalle wie Blei und Zink schädigenden Einfluß gezeigt. Wasserglaslösung, Kieselfluorwasserstoffsäure, Fluorsilikate, ferner Stearinsäure sowie in Petroleumäther gelöstes Paraffin vermögen eine Verdichtung der Zementoberfläche und damit eine größere Widerstandsfähigkeit herbeizuführen. *J. Brand.*

A. Beythien: Blankenheimer Malz-Kraft-Bier. (Pharm. Zentralhalle 1907, **48**, 152.) — Die Untersuchung dieses Erzeugnisses hatte folgendes Ergebnis: Spezifisches Gewicht 1,0693, Alkohol 1,927, Extrakt 17,63, Asche 3,584 (Alkalität 8,996 ccm), Phosphorsäure 0,104, Protein 1,105, Maltose 9,614, Dextrin 6,244 %; Stammwürze 21,48, Vergärungsgrad 17,925; Saccharin war nicht vorhanden. *C. Mai.*

T. Matsushita: Pathogene Bacillen im Bier. (Eisei Saikingaku Jiho 1904, **1**, No. 1; Zentralbl. Bakteriol. I. Abt. Ref. 1906, **38**, 473.) — Getrübtes Bier enthielt den Heu- und Milzbrandbacillen ähnliche Stäbchen, die für Mäuse und Meerschweinchen pathogen waren. Ursache des Vorkommens war vermutlich ungenügende Reinigung der Flaschen. *A. Spieckermann.*

Vogel: Unterscheidung zwischen Malz- und Futtergerste. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 469—473 und 481—483.)

Bergdolt: Das Putzen und Sortieren der Gerste. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 677—680 und 689—691.)

L. Kießling: Versuche über die Keimreife der Gersten. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 713—719.)

Bergdolt: Über eine einfache Laboratoriums-Malzmühle für Feinschrot. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 549—550.)

H. Vogel: Aus der Praxis des Lagerkellerbetriebes. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 505—516.)

H. Vogel: Behandlung des Bieres bei den Wirten. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 493—497.)

Erik Morell: Analysen von Bieren aus Stockholm. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 417—419.)

Patente.

Richard Kubessa in Kalk b. Cöln: Brauverfahren für in Gries, Mehl und Hülsen zerlegtes Malz. D.R.P. 175021 vom 16. Juli 1905. Zusatz zum Patent 151144 vom 8. März 1902. (Patentbl. 1906, **27**, 2077.) — Die Erfindung betrifft eine Abänderung des durch das Patent 151144 geschützten Brauverfahrens, welche darin besteht, daß die Hülsen in trockenem Zustande oder in Form einer Hülsenmaische oder nur der von der Hülsenmaische abgetrennte flüssige Anteil der kochenden oder gekochten Griesmaische vor dem Zumaischen des Mehles zugesetzt werden, zum Zwecke der Herabsetzung der Temperatur der Griesmaische auf die gewünschte Verzuckerungstemperatur und der möglichsten Beschränkung der zum Maischen erforderlichen Wassermenge.

Ludwig Rübsam in Bamberg: Verfahren zur Herstellung von Bierwürze aus Malzfeinschrot. D.R.P. 174881 vom 3. Mai 1904. (Patentbl. 1906, **27**, 2077.) — Bierwürze wurde bisher fast ausschließlich aus ziemlich grob geschrotetem Malz hergestellt, während Malzfeinschrot oder Malzmehl nur bei Anwendung besonderer Maischfilter oder Brauverfahren besonderer Art benutzt werden konnte. Das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren dagegen zeichnet sich dadurch aus, daß es in Verbindung mit jedem bekannten Maischverfahren benutzt werden kann, um die aus feinstem Malzmehl oder Feinschrot erzeugte Maische in einfacher Weise mit erhöhter Extraktbeute abzuläutern. Dieses Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß während des Abläuterns der durch ein beliebiges Maischverfahren verzuckerten Maische die Verzuckerungstemperatur von 70—75° C in den abgesetzten Trebern künstlich durch Dampf oder andere Mittel erhalten wird.

Franz Rutschmann in Bad Kösen bei Nauenburg a. d. S.: Verfahren zum Abkühlen der Maischen und Würzen vom Siedepunkte bis auf Verzuckerungstemperatur mittels Luft. D.R.P. 178963 vom 12. Mai 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 335.) — Das Verfahren besteht darin, daß kalte Luft von unten her durch die Maische selbst hindurchgeführt wird. Dadurch wird erheblich an Zeit gespart, da die Luft derart verteilt in die Maische eingeführt werden kann, daß diese an möglichst vielen Stellen von den aufsteigenden Luftbläschen durchdrungen wird. Ferner wird die Ausscheidung der unlöslichen Eiweißkörper durch die gleichzeitig erfolgende Abkühlung begünstigt. Auch klärt sich die Würze schneller als bei der bisherigen Kühlmethode, welche bekanntlich vermittels eines um den Maischbottich angeordneten Doppelmantels oder durch Kühlschlangen erfolgte.

Rudolf Dietsche in Waldshut i. Baden: Verfahren zum Nachverzuckern von bei hoher Temperatur abgeläuterten Würzen und Nachgüssen. D.R.P. 178477 vom 30. Oktober 1904. (Patentbl. 1907, **28**, 335.) — Das Verfahren zum Nachverzuckern von bei hoher, 70° C übersteigender Temperatur gewonnener Würze besteht darin, daß sofort beim Beginn des Abläuterns ein Teil der Stammwürze nachverzuckert, in den Hopfenkessel gebracht und dort gekocht wird, während die im weiteren Verlauf des Abläuterns gezogenen Teile der Stammwürze sowie die Nachwürzen in gleicher Weise behandelt werden, zu dem Zwecke, den Sud möglichst zu beschleunigen.

Franz Rutschmann in Bad Kösen bei Naumburg a. S.: Verfahren zum Einmaischen des zur Bereitung von Brauereimaische dienenden Malzschrotes oder Malzmehles. D.R.P. 173769 vom 11. Mai 1904. (Patentbl. 1906, **27**, 1904.) — Zwecks Einmaischung des zur Bereitung von Brauereimaische dienenden Malzschrotes oder Malzmehles wird die für die Gesamtmaische erforderliche Wassermenge abgemessen in den Maischbottich eingebracht und hierauf durch einen mit dem Maischbottich in Verbindung stehenden Vormaischer, in welchen man gleichzeitig das Malzschrot oder Malzmehl allmählich einführt, so lange im Kreislauf hindurchgeschickt, bis das für die Gesamtmaische erforderliche Malz in dem Maischbottich eingeteigt ist.

Albert Hellwig in Belchatow, Kr. Petrikau: Verfahren zur Bereitung von Bierwürze aus Malz in ununterbrochenem Betriebe. D.R.P. 171170 vom 13. April 1905. (Patentbl. 1906, **27**, 1216.) — Das Verfahren bezweckt, das Ausziehen der Extraktstoffe aus dem Malz bedeutend schneller und rationeller zu bewirken als es bisher mit Hilfe der bekannten Methoden möglich war. Es besteht darin, daß man durch das im Maischbottich angehäufte Malzgut einen ununterbrochenen Wasserstrom unter stetigem Umrühren des Malzes

fließen läßt. Die Durchmischung erfolgt hierbei in der Weise, daß nur die Teilchen innerhalb der einzelnen wagerechten Schichten ihre Lage zueinander verändern, wodurch eine Auflockerung des gesamten Gutes ohne Störung der von oben nach unten fortschreitenden Auslaugung des Malzes bewirkt und der Zutritt des Wassers zu der gesamten Oberfläche des Malzes ermöglicht wird.

Joseph Schneible in Weehawken, County of Hudson, New Jersey, V. St. A.: Maischverfahren. D.R.P. 172214 vom 16. Juni 1904. (Patentbl. 1906, **27**, 1537.) — Dieses Maischverfahren, bei dem die Maische auf die gewünschte Verzuckerungstemperatur durch Vermischen einer peptonisierten Malzmaische mit einer Erwärmungsflüssigkeit oder einer heißen gekochten Rohfruchtmaische gebracht wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Flüssigkeiten behufs Mischens in entsprechend starken und geregelten Strahlen, z. B. mittels einer Zentrifugalpumpe, miteinander in Berührung gebracht werden, so daß die gewünschte Temperatur der Malzmaische sofort erreicht wird.

Leopold Nathan in Zürich: Verfahren zur Vergärung von Bierwürze. D.R.P. 176017 vom 8. Oktober 1903. (Patentbl. 1907, **27**, 2392) — Zur Vergärung der Bierwürze wird nach dem vorliegenden Verfahren die Würze bewegt und ihr eine auf beliebige Weise abgemessene Luftmenge zugeführt, welche unterhalb der von der Würze bei dem vollständigen Erkalten freiwillig aufnehmbaren Menge liegt. Zweckmäßig wird das Verfahren so durchgeführt, daß die heiße Würze in ein steriles Gefäß läuft, in dem sie sich abkühlt. Wenn die Temperatur auf etwa 50° C gesunken ist, wird die Zufuhr der Luft abgeschlossen und der obere Gefäßteil mit einer Leitung für sterile Kohlensäure in Verbindung gesetzt. Hierauf nimmt man die Abkühlung weiter bis zu der Temperatur vor, bei welcher die Gärung vor sich gehen soll, und setzt dann die Hefemenge zu, welche selbstverständlich im richtigen Verhältnis zu der Luftmenge stehen muß. Hierauf setzt die Gärung ein, während ein ständiges Umrühren stattfindet.

Theodor Zschack in Berlin: Verfahren zum Pasteurisieren von Bier unter Luftabschluß. D.R.P. 173770 vom 13. Mai 1905. (Patentbl. 1906, **27**, 1915.) — Es ist bekannt, Bier, bevor es auf Fässer oder Flaschen gezogen wird, zu pasteurisieren, indem man es unter Gegendruck von Kohlensäure durch eine Heiz- und Kühlschlange in das mit Kohlensäure gefüllte Aufbewahrungsgefäß befördert. Bei diesem Verfahren wird der Abschluß des Bieres gegen die atmosphärische Luft durch Kohlensäure oder ein anderes steriles Gas bewirkt. Die Anwendung eines solchen Gases wird nun nach vorliegender Erfindung dadurch entbehrlich, daß das Bier von einem evakuierten Behälter angesaugt wird, in welchem es durch Drehen mit der während des Erhitzens ausgetretenen Kohlensäure wieder verbunden wird. *A. Oelker.*

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht über die Tätigkeit der chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig im Jahre 1906. Erstattet von Dr. Armin Röhrig, Direktor der chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig. Sonderabdruck aus dem Verwaltungsbericht des Rates der Stadt Leipzig über das Jahr 1906. Gr. 8° 55 S. — Im Jahre 1906 wurden 9479 Proben untersucht und zwar 8647 für das städtische Gesundheitsamt, 325 für andere städtische Stellen, 33 für Gerichte und andere Behörden, 186 für die Auslandsfleischbeschaustelle und 288 zollamtliche Prüfungen von Baumöl. Die Zahl der Beanstandungen betrug 1431 = 15,09 %. Es wurden u. a. untersucht: 217 Fleisch, 59 Wurst, 42 Fischwaren, 11 Eier u.s.w., 6050 Milch und Molkereierzeugnisse, 34 Käse, 653 Speisefette und Öle, 321 Mehl, Back- und Teigwaren, 32 Backmittel, 220 Gewürze, 72 Essig, 48 Zuckerwaren, 29 Obst, Gemüse u.s.w., 164 Fruchtsäfte, Gelees u.s.w., 86 Fruchtdauerwaren, 14 Honig, 117 Spirituosen, 50 Wein, 37 Bier, 83 alkoholfreie Getränke, 11 Kaffee, 11 Tee, 143 Kakaowaren, 16 Tabak, 444 Gebrauchsgegenstände u. s. w. — Fischkonserven: Anchovispasten und Sardellenbutterpräparate enthielten häufig Mehl. — Milch: Von 5903 Marktmilchproben waren 581 = 9,82 % wegen nicht regulativmäßigen Fettgehaltes, einschließl. Wässerung und Entrahmung und 369 = 6,7 % wegen Schmutzgehaltes zu beanstanden. Der mittlere Fettgehalt aller Proben betrug 3,27 %. 2 Proben enthielten Formalin. — Butter: Große Sendungen von Butterschmalz enthielten Schweinefett bis 30 % oder Margarine. Die meisten Beanstandungen erfolgten wegen zu hohen Wassergehaltes bis 22,08 %. Der Kochsalzgehalt betrug in einem Falle über 7 %. Gefrorene australische Butter enthielt Borsäure und Salpeter. — Öle: Französisches Olivenöl war im Ursprungsland mit Sesam- und Erdnußöl bis 75 % versetzt worden. — Gewürze: Paprika war mit Eosin gefärbt. — Fruchtsäfte: Citronensaft wurde mehrfach wegen Gehaltes an

Salicylsäure beanstandet. Mehrere Proben enthielten 6—8% Zucker und 8—12% Alkohol. — Dörrobst: Die 35 untersuchten Proben amerikanischer Aprikosen enthielten sämtlich 0,007 bis 0,181% Schwefeldioxyd. — Marmeladen: Pflaumenmus enthielt vielfach Stärkesirup, sowie Benzoesäure. Auf die Einzelheiten des Berichtes sei hingewiesen. *C. Mai.*

Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz für 1906. Von **Dr. A. Behre**, Direktor des chemischen Untersuchungsamtes. (Pharm. Centralhalle 1907, **48**, 483—489 und 510—516.) — Vom 1. Januar bis 31. Dezember 1906 wurden 9758 Gegenstände untersucht, und zwar 7707 für das Wohlfahrtspolizeiamt, 143 für sonstige städtische Behörden, 15 für Gerichte und andere Behörden, 162 für Private einschl. Auslandsfleischbeschau, 102 aus eigener Veranlassung und 1629 für die Versuchskläranlage. Von den Proben waren 7318 Lebensmittel, 405 Gebrauchsgegenstände, 2034 technische Gegenstände. Es wurden u. a. untersucht: 175 Fleisch, 153 Wurst, 31 Fischwaren, 5218 Milch etc., 3 Käse, 623 Butter, 39 Margarine etc., 72 Schweineschmalz, 52 Öle, 33 Mehl, 18 Gries, 15 Backwaren, 13 Hefe, 129 Gewürze, 141 Essig, 13 Zuckerwaren, 75 Fruchtsäfte etc., 23 Marmeladen, 44 Limonaden und Limonadenbonbons, 72 Gemüse- und Fruchtdauerwaren, 10 Honig, 34 Spirituosen, 39 Wein, 31 Bier, 20 Tee, Kaffee und Ersatzstoffe, 54 Kakaowaren, 78 Trinkwasser, 30 Kinderspielwaren, 50 Eß-, Trink- und Kochgeschirre u. s. w. — Fleisch: Hackfleisch wurde wegen Gehaltes an Schwefeldioxyd bis 22,7 mg in 100 g und an Benzoesäure beanstandet. — Wurstwaren: Beanstandung erfolgte wiederholt wegen hohen Wassergehaltes über 70% und wegen Mehlzusatzes. — Fische: u. s. w.: Krabben enthielten Borsäure von 0,87—2,02%. Alle 3 untersuchten Proben Krebsbutter waren zum größten Teil aus Fremdfetten hergestellt. — Milch: Trotz der großen Zahl von Beanstandungen läßt sich im allgemeinen eine Besserung der Verhältnisse gegenüber den Vorjahren erkennen; der höchste Schmutzgehalt bei Vollmilch betrug 59,2, bei Magermilch 35 mg im Liter. — Butter: Der Kochsalzgehalt betrug wiederholt 6—7%. — Gewürze: Kardamomen enthielten 10% Ingwerstärke. Senf war mehrfach mit Teerfarben gefärbt. — Fruchtsäfte: Citronensaft enthielt Salicylsäure; Kirschsaft enthielt 11,87—13,67% Alkohol. — Marmeladen: Wiederholt kamen Beanstandungen wegen Gehaltes an Stärkesirup, Farbstoffen und Trestern vor. Aprikosenkonfitüren enthielten 1,84 bis 8,0 mg Salicylsäure in 100 g. — Fruchtdauerwaren: Aprikosen enthielten 0,287% Schwefeldioxyd; Pfeffergurken 30 mg Kupfer im kg. — Spirituosen: Stärkesirup war verschiedentlich vorhanden; ein Branntwein enthielt Schärfe. Rotweinpunschessenzen enthielten Teerfarbstoff und Stärkesirup. — Kakaowaren: Bei 20 Proben Kakaopulver lag der Fettgehalt 18-mal über 20% und nur 2-mal unter 20%. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des chemischen Laboratoriums und Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart im Jahre 1906. Erstattet von **Dr. Bujard.** — Im Jahre 1906 wurden 7079 Untersuchungen ausgeführt, von denen 200 von Privaten, 73 durch eigene Erhebung, 179 von Gerichten und Staatsbehörden, 4375 vom Stadtpolizeiamte, die übrigen von anderen städtischen Behörden veranlaßt und wovon 3383 Lebensmittel, 492 Gebrauchsgegenstände, 32 Geheimmittel, 44 gerichtliche, 169 technische, 1161 hygienisch-bakteriologische Gegenstände, 171 Wasseranalysen u. s. w. waren. Es wurden u. a. untersucht: 2465 Milch, 150 Butter, 10 Käse, 17 Schweinefett, 39 Margarine, 16 Öle, 2 Fleisch, 37 Wurst, 151 Mehl und Brot, 39 Zuckerwaren, 23 Honig, 12 Kaffee, 30 Kakaowaren, 78 Gewürze, 56 Essig, 35 Obst- und Gemüsekonserven, 64 Wein, 29 Spirituosen, 34 Bier, 5 Fruchtsäfte, 61 Limonaden, Mineralwasser u. s. w. — Milch: Eine größere Anzahl Proben war wegen Entrahmung oder Wässerung, einige wegen hohen Schmutzgehaltes oder Natronzusatzes zu beanstanden. — Butter: Einige Proben waren mit 80—85% Margarine verfälscht. — Limonaden: Die meisten Proben waren Kunstprodukte. *C. Mai.*

Schluß der Redaktion am 25. August 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 6. 15. September 1907. 14. Band.

Versuche über den Zusatz von Stärke und Wasser zur Knackwurstmasse.

Von

A. Kickton.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Der Gebrauch von Bindemitteln bei der Herstellung von Knackwürsten und den ähnlichen, nur dünneren sog. Wiener Würstchen ist im Schlächtergewerbe sehr verbreitet, und zwar dürfte vorwiegend Kartoffelmehl wegen seiner Billigkeit Verwendung finden.

Nach einem vom Vorstand der Schlächterinnung in Hamburg im Jahre 1895 erstatteten Gutachten werden die Knackwürste, hauptsächlich die auf öffentlichen Straßen und Plätzen feilgebotenen, meistens aus mindestwertigem Fleische hergestellt, dessen angeblich geringer Bindekraft mit einem Mehlzusatz nachgeholfen werden muß. Unter Umständen soll ein Mehlzusatz bis zu 5 % erforderlich sein.

Soviel uns bekannt geworden ist, liegen diesem Gutachten jedoch in bezug auf die Höhe des angeblich nötigen Mehlzusatzes angestellte praktische Versuche nicht zugrunde.

Unter der Bindekraft des Fleisches[1]) versteht man dessen Fähigkeit, durch Quellung des Muskeleiweißes Wasser aufzusaugen.

Bei der Herstellung der Wurstmasse zu Knackwürsten und Wiener Würsten, welche gewöhnlich aus einem Gemenge von Rindfleisch und fettem Schweinefleisch, bezw. Speck besteht, wird in dieselbe ein gewisser Prozentsatz von Wasser hineingearbeitet, um einerseits einen für das Einfüllen in die dünnen Därme geeigneten genügend feuchten Wurstbrei zu erhalten und andererseits genügend saftige Würste zu erzielen. Nach den Angaben hiesiger Schlächter genügt hierfür ein Wasserzusatz von etwa 20 Teilen zu 100 Teilen des zerkleinerten Fleischgemenges. Ein Stärkezusatz würde demnach den Zweck haben, die Einverleibung des Wasserzusatzes in eine schlecht bindende Wurstmasse zu unterstützen und den natürlichen Wassergehalt des Fleischgemenges sowie das zugesetzte Wasser bei der weiteren Behandlung der Brühwürste, dem Räuchern und Brühen, in den Würsten zurückzuhalten.

Schon Trillich[2]) hat nachgewiesen, daß der Wassergehalt der Wurstmasse auch ohne Stärkezusatz auf fast jede beliebige Höhe gebracht werden kann. Nach

[1]) Ostertag, Handbuch der Fleischbeschau 1902, 789.

[2]) Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel 1887, 2, 501.

den Versuchen von Schorer und Küstermann[1]) kann die Wurstmasse sowohl beim Zusatz von 2 % Kartoffelmehl wie auch ohne Stärkezusatz bis zu 70 Teilen Wasser auf 100 Teile der Wurstmasse aufnehmen.

Von hiesigen Schlächtern wird angegeben, daß sie den Stärkezusatz nicht machen, um möglichst viel Wasser in die Wurstmasse hineinarbeiten zu können, sondern daß mindestwertiges, schlechtbindendes Fleisch, wie z. B. Kopffleisch von Rindern, welches vielfach zur Herstellung von Knackwürsten und Wiener Würsten Verwendung findet, keine schnittfeste Ware liefert und den Inhalt der fertigen Würste bröckelig erscheinen läßt, und daß sie, um dies zu verhindern, Stärke zur Wurstmasse hinzugeben müßten. Es wird also von den Schlächtern unter der Bindekraft des Fleisches nicht nur die Fähigkeit desselben verstanden, Wasser aufzunehmen, sondern auch die Fähigkeit, in den fertigen Brühwürsten eine gleichmäßig zusammenhängende, schnittfeste Masse zu bilden.

Wie von Raumer[2]) mitteilt, werden auch die veränderten Fütterungsverhältnisse der Schlachttiere und eine dadurch bedingte wässerige Beschaffenheit und geringe Bindekraft des Fleisches für die angebliche Notwendigkeit eines Bindemittelzusatzes geltend gemacht. Stärker wasserhaltiges Fleisch dürfte jedoch auch eines entsprechend geringeren Wasserzusatzes bedürfen, um eine zur Herstellung der Brühwürste geeignete Wurstmasse zu liefern, sodaß schon durch die geringere Menge des zugesetzten Wassers eine etwaige verminderte Bindefähigkeit des Fleisches ausgeglichen werden kann.

Da auch Knack- und Wiener Würste im Handel angetroffen werden, welche keine oder nur Spuren von Stärke enthalten und im Gewicht nicht geringer sind, als die entsprechenden relativ reichlich stärkehaltigen Würste zu gleichem Preise, so dürfte schon hieraus hervorgehen, daß, wenn es überhaupt nötig wird, die Bindekraft der Wurstmasse zu erhöhen, hierfür ein geringer Stärkezusatz ausreichend ist, ganz abgesehen davon, daß die etwaige geringe Bindekraft einer Fleischsorte durch Hinzumischen besser bindenden Fleisches ausgeglichen werden dürfte. Hier am Orte findet nach den Bekundungen hiesiger Schlächter z. B. auch Kalbfleisch als Zumischung zur Knackwurstmasse Verwendung.

Nach Ostertag werden die Brühwürste in der Weise hergestellt, daß die den künstlich mit Wasser beladenen Wurstbrei enthaltenden Würste kurze Zeit heißem Rauche ausgesetzt und vor dem Genuß entweder gekocht oder, was häufiger ist, 20 Minuten lang in Wasser gehalten werden, welches eine Temperatur von 70° C besitzt. Diese Herstellungsweise stimmt im wesentlichen mit der hier üblichen überein.

Da Fleisch beim Kochen hauptsächlich durch Wasseraustritt erheblich an Gewicht verliert, was durch von Raumer[3]) in seiner Arbeit über die Verwendung eines eiweißhaltigen Bindemittels und Wasser auch für Würste bestätigt gefunden wurde, deren Masse keinen Zusatz von Wasser oder einem Bindemittel erhalten hatte, so erschien es von Interesse, festzustellen, bezw. nachzuprüfen, wie sich das zugesetzte Wasser in dieser Hinsicht besonders beim Kochen der Würste verhielt, und ob und in welcher Höhe ein Stärkezusatz den Wasseraustritt zu verhindern vermag, bezw.

---

[1]) Ostertag, Handbuch der Fleischbeschau 1902, 795.

[2]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 405.

[3]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 335.

ob bei höherem Stärkezusatz mehr zugesetztes Wasser in der Wurst zurückgehalten werden kann.

Zu dem Zweck wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, welche bereits im Gange waren, als die Arbeiten von Lührig und Sartori[1]) und von Behre[2]) erschienen. Von Lührig und Sartori, bei deren Versuchen die Würste gekocht wurden, wird der Zusatz eines Bindemittels außer dem Wasserzusatz zur Wurstmasse nicht erwähnt, während Behre, welcher die Würste in Wasser von 70° C erhitzte, auch Bindemittel verwendet hat und zwar meistens Eiweiß, in einem Falle auch Kartoffelmehl.

Nach beiden Arbeiten scheint durch das übliche, nur kurze Zeit dauernde Räuchern der Brühwürste allein ein wesentlicher Wasserverlust der Würste nicht verursacht worden zu sein, während Schorer und Küstermann eine erhebliche Gewichtsabnahme der Würste beim Räuchern beobachtet haben.

Bei den diesseits angestellten Versuchen wurde in der Weise verfahren, daß als mindestwertig bezeichnetes Rinderkopffleisch verschiedener Herkunft und Schweinespeck mit der Hackmaschine zerkleinert, jedes für sich mit 3 % Kochsalz vermischt und darauf die zerkleinerten Massen zunächst mit einem Eisenspatel zusammengeknetet und zwecks gründlicher Durchmischung noch mindestens zweimal durch die Hackmaschine getrieben wurden.

Bei einigen der verwendeten gesalzenen Fleischgemenge wurde außer dem Wassergehalt, welcher in allen Fällen in der rohen Wurstmasse bestimmt wurde, auch der Gehalt an Stickstoffsubstanz und Fett festgestellt. Es wurden die folgenden Werte gefunden:

	Wasser	Stickstoffsubstanz	Fett
Fleischgemenge II	51,24 %	17,50 %	27,70 %
„ III	46,60 „	13,76 „	36,40 „
„ V	50,92 „	14,65 „	30,64 „

Aus je etwa 100 g dieses Materials wurde zunächst durch Einfüllen in Schafdärme mittels eines Wursttrichters, wie er im Haushalt gebraucht wird, je eine Wurst hergestellt. Ferner wurde dieses Ausgangsmaterial mit bestimmten Zusätzen von Wasser, bezw. Wasser und Kartoffelmehl vermischt, jede Mischung mehrmals durch die Hackmaschine getrieben und die von je etwa 100 g der Massen in gleicher Weise wie oben erhaltenen Würste ebenso wie die ersteren je nach ihrer Dicke 15 oder 20 Minuten in siedendem Wasser gehalten. Bei den Versuchsreihen V und VI, bei welcher letzteren die Würste nur aus mit einem Salzzusatz versehenem mageren Rinderkopffleisch hergestellt wurden, sind bei jedem Versuch zwei Würste hergestellt worden, von denen zum Vergleiche die eine gekocht, die zweite in Wasser von 70—75° C je 20 Minuten erhitzt wurde.

Die Würste wurden nach dem Erkalten in offener Schale bis zum nächsten Morgen in geschlossenen Gläsern im Eisschrank aufgehoben und darauf ebenfalls ihr Wassergehalt bestimmt. Die Bestimmung des Wassergehaltes geschah durch Trocknen bei etwa 105° C bis zur Gewichtskonstanz.

Die Ergebnisse waren folgende:

---

[1]) Pharmazeutische Zentralhalle 1907, 48, 265.
[2]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 525.

I. Etwa 3 Teile mageres Rinderkopffleisch, 1 Teil Schweinespeck, 3 % des Gemenges an Kochsalz.

Versuch No.	Stärkezusatz % der fertigen rohen Wurstmasse	Wasserzusatz % der fertigen rohen Wurstmasse	Wasserzusatz Teile zu 100 Tln. des gesalzenen Fleischgemenges	Wassergehalt % der fertigen rohen Wurstmasse	Wassergehalt % der Wurst nach 15 Minuten langem Kochen
1	0	0	0	56,00	56,96
2	1	10	11,23	60,52	60,56
3	1	15	17,85	62,62	62,40
4	1	20	25,31	63,40	63,32
5	1	30	43,48	69,92	66,66
6	1	40	67,79	74,00	70,80
II. Etwa 3 Teile mageres Rinderkopffleisch, 2 Teile durchwachsener Schweinespeck, 3 % des Gemenges an Kochsalz.					
1	0	0	0	51,24	51,46
2	0	10	11,11	56,60	53,68
3	2	10	11,36	56,08	56,68
4	2	20	25,64	60,32	60,16
5	2	30	44,12	66,10	65,88
6	2	40	68,96	72,66	70,70
III. Etwa 3 Teile fetthaltiges Rinderkopffleisch, 2 Teile Schweinespeck, 3 % des Gemenges an Kochsalz.					
1	0	0	0	46,60	44,08
2	0	10	11,11	52,04	43,80
3	0	20	25,00	57,86	45,46
4	0	30	42,85	63,44	52,50
5	3	30	44,77	61,56	59,00
6	3	40	70,17	67,44	64,30
7	3	50	106,38	73,06	69,60

IV. Etwa 3 Teile fetthaltiges Rinderkopffleisch, 2 Teile Schweinespeck, 3 % des Gemenges an Kochsalz.

Versuch No.	Stärkezusatz % der fertigen rohen Wurstmasse	Wasserzusatz % der fertigen rohen Wurstmasse	Wasserzusatz Teile zu 100 Tln. des gesalzenen Fleischgemenges	Wassergehalt % der fertigen rohen Wurstmasse	Wassergehalt % der Wurst nach 20 Minuten langem Kochen	Wassergehalt % der Wurst nach 20 Minuten langem Ziehenlassen in Wasser von 70–75° C
1	0	0	0	48,60	45,12	—
2	0	30	42,85	64,90	52,94	—
3	0	40	66,67	70,72	59,18	—
4	5	50	111,11	72,68	73,40	—
5	5	55	137,50	76,84	77,20	—
V. 440 g mit 3 % Kochsalz versehenen mageren Rinderkopffleisches, 230 g mit 3 % Kochsalz versehenen Schweinespeckes. Das Rinderkopffleisch enthielt 72,98 %, der Speck 14,46 % Wasser.						
1	0	0	0	50,92	—	—
2	0	20	25,00	59,96	52,20	58,82
3	0	30	42,85	65,72	56,40	63,24
4	2	20	25,64	60,40	60,20	60,46
5	2	30	44,12	65,00	65,40	65,06
VI. Mageres Rinderkopffleisch, mit 3 % Kochsalz versehen.						
1	0	0	0	68,60	65,28	67,96
2	0	20	25,00	75,00	70,46	72,14

Beim Zusammenmischen der gesalzenen Fleischgemenge mit Wasser wurden 40% der fertigen rohen Massen an zugesetztem Wasser oder etwa 70 Teile zu 100 Teilen des gesalzenen Fleischgemenges sowohl ohne gleichzeitigen Stärkezusatz wie beim Zusatz von 1—2% Stärke noch aufgenommen und es entstanden gleichmäßige Massen. Bei höherem Wasserzusatz war in diesen Fällen jedoch keine Gleichmäßigkeit der rohen Wurstmasse zu erzielen. Die Versuche bestätigen in dieser Beziehung die von Schorer und Küstermann erhaltenen Ergebnisse. Bei 3% Stärkezusatz wurden noch 50%, bei 5% Stärkezusatz noch 55% der fertigen Wurstmasse an zugesetztem Wasser entsprechend rund 106 bezw. 137 Teilen Wasser zu 100 Teilen des gesalzenen Fleischgemenges aufgenommen.

Ein höherer Stärkezusatz ermöglicht hiernach auch die Hinzumischung größerer Wassermengen zur rohen Wurstmasse.

Bei der Zumischung der größeren Wassermengen fiel der Wassergehalt der rohen Wurstmasse gewöhnlich etwas höher aus, als er sich aus dem Wassergehalt des Fleischgemenges und dem Wasserzusatz berechnete. Dies dürfte dadurch zu erklären sein, daß sich hier beim Durchmischen an dem Spatel und der Hackmaschine etwas Fett ansetzte, und hierdurch in Anbetracht der verhältnismäßig kleinen Mengen der hergestellten Wurstmassen von 100 bezw. 200 g schon eine merkbare Anreicherung der Massen an Wasser stattfinden mußte.

Die Masse der in Wasser von 70—75° C oder in kochendem Wasser erhitzten Würste war in allen Fällen, auch wenn keine Stärke zugesetzt worden war, gut zusammenhängend und schnittfest, nicht bröckelig.

Die Würste ohne Wasserzusatz hatten nichts oder nur wenig von dem Wassergehalt der entsprechenden rohen Massen verloren.

Die Menge des zugesetzten Wassers hatte sich beim Erhitzen der Würste in Wasser von 70—75° C in den Versuchsreihen V und VI bei Abwesenheit von Stärke nur wenig verringert.

Um Knackwürste mit gut zusammenhängender schnittfester Masse zu erzielen, ist demnach selbst bei der Verwendung des als mindestwertig und schlecht bindend bezeichneten Rinderkopffleisches kein Bindemittelzusatz nötig, und selbst beim Zusatz von verhältnismäßig reichlichen Mengen von Wasser, 20—30% der fertigen Wurstmasse oder 25—43 Teilen zu 100 Teilen des gesalzenen Fleisches, ist zum Zurückhalten des Wassers in der Wurst kein Stärkezusatz erforderlich, wenn die Würste nur in heißem Wasser erhitzt, nicht gekocht werden.

Beim Kochen der Würste war beim Zusatz von Wasser ohne Verwendung von Stärke stets eine mehr oder weniger beträchtliche Verminderung des Wassergehaltes der Würste gegenüber dem Wassergehalt der entsprechenden rohen Wurstmassen eingetreten — bei den Versuchen No. 2 und 3 mit der sehr fettreichen Wurstmasse III selbst unter den Wassergehalt des ursprünglichen Fleischgemenges — und die erhaltenen Würste waren, falls nicht bei besonders großen Wasserzusätzen noch ein erheblicher Anteil derselben in den Würsten verblieben war, wie bei dem Versuch 3 der Reihe IV, annähernd ebenso trocken, wie die ohne Wasserzusatz hergestellten.

Die zum Vergleich aus ganz magerem Rinderkopffleisch ohne Stärkezusatz hergestellten Würste der Versuchsreihe VI, wie sie in der Praxis nicht vorkommen dürften und welche nach dem Erhitzen in Wasser eine fest zusammenhängende, trockene, zähe Fleischmasse enthielten, zeigten von den stärkefreien Würsten beim

Kochen den kleinsten Verlust an zugesetztem Wasser; die Würste aus der Wurstmasse V erfuhren schon eine größere Abnahme des Wassergehaltes der entsprechenden gewässerten Wurstmassen, und am größten war der Wasserverlust bei den stärkefreien Würsten aus der sehr fettreichen mit Wasserzusätzen versehenen Wurstmasse III, sowie aus der nach dem Mischungsverhältnis und dem Aussehen ebenfalls sehr fettreichen Wurstmasse IV. Hieraus dürfte zu schließen sein, daß das zugesetzte Wasser bei Abwesenheit von Stärke oder anderen Bindemitteln beim Kochen um so reichlicher aus den Würsten austritt, je fettreicher dieselben im Verhältnis zu ihrem Gehalt an Stickstoffsubstanz sind.

Bei der gleichzeitigen Zumischung von Wasser und Stärke war der Wassergehalt der Würste jedoch sowohl beim Ziehenlassen in Wasser bei 70—75° C wie beim Kochen der Würste fast unverändert geblieben, oder er hatte sich nur wenig verringert. Tritt beim Räuchern der Brühwürste wirklich ein teilweiser Wasserverlust ein, so wird demnach jedenfalls durch die Gegenwart von Stärke ein wesentlicher weiterer Wasseraustritt aus den Würsten beim Kochen derselben verhindert.

Selbst beim Zusatz von nur 1 % Stärke wurde der durch den Zusatz von 25 Teilen Wasser zu 100 Teilen des Fleischgemenges erhaltene Wassergehalt der rohen Wurstmasse nach dem Kochen in der fertigen Wurst wiedergefunden, und es wurde selbst bei dem hohen Wasserzusatz von rund 68 Teilen zu 100 Teilen des rohen Fleischgemenges nur eine mäßige Abnahme des Wassergehaltes in der gekochten Wurst erhalten.

Beim Zusatz von 2 % Stärke war der Wasserverlust beim Kochen der Würste bei den höheren Wasserzusätzen noch geringer, während bei der Verwendung von 3 % Stärke in den Würsten aus der sehr fetten Wurstmasse III die reichlichen Mengen des zugesetzten Wassers durch das Kochen wieder etwas stärker verringert wurden, wenngleich die Abnahme noch nicht wesentlich ins Gewicht fiel.

Es scheint hiernach ein hoher Fettgehalt der Wurstmasse im Verhältnis zu dem Gehalt an Stickstoffsubstanz für einen mäßigen Wasseraustritt selbst bei der Gegenwart verhältnismäßig reichlicher Mengen von Stärke von Bedeutung zu sein.

Bei der Verwendung von 5 % Stärke wurden selbst erheblich größere Wasserzusätze, als die Menge des verwendeten Fleischgemenges betrug, in den aus der sehr fettreichen Wurstmasse IV erhaltenen Würsten beim Kochen vollständig zurückgehalten, sodaß diese Würste, welche allerdings ziemlich weich, jedoch elastisch und noch völlig schnittfest waren und beim Anschneideu kein Wasser austreten ließen, zu mehr als der Hälfte ihrer Masse aus Stärkekleister bestanden.

Nach wiederholt angestellten Versuchen gaben 5 Teile Kartoffelstärke mit 95 Teilen Wasser in Reagensgläsern vom ungefähren Durchmesser der Knackwürste (etwa 3 cm) bei etwa 20 Minuten dauerndem Erhitzen in Wasser von 70° C oder im kochenden Wasserbade unter Umrühren im Anfange des Erhitzens dicke, schwer fließende Kleistermassen. Hatte die Verkleisterung im kochenden Wasserbade stattgefunden, so bildeten die Massen nach dem Stehen über Nacht eine feste Gallerte, während die durch Erhitzen bei 70° C erhaltenen Massen ihre dickflüssige Beschaffenheit behielten. Das Zurückhalten selbst sehr hoher Wasserzusätze bei gleichzeitigem Zusatz von Stärke und das Zusammenhalten der Wurstmasse in den Würsten unter solchen Umständen dürfte daher auf die in ähnlicher Weise in den Würsten beim Erhitzen in Wasser stattfindende Kleisterbildung zurückzuführen sein.

Da für die Kleisterbildung im wesentlichen nur die zur Wurstmasse zugesetzten Wassermengen in Frage kommen dürften, so wird selbst beim Zusatz von nur 1 % Stärke und 20 % Wasser ein etwa 5 %-iger Stärkekleister in der Wurst entstehen.

Bei einem Wasserzusatz von rund 18—25 Teilen zu 100 Teilen des Fleischgemenges bezw. von 15—20 % der fertigen rohen Wurstmasse war diese stets genügend feucht und zum Einfüllen in die Därme gut geeignet, und die aus diesen Massen erhaltenen Würste, abgesehen von den aus ganz magerem Rinderkopffleisch hergestellten, waren genügend saftig, wenn die Würste nicht wesentlich Wasser verloren hatten, also beim bloßen Ziehenlassen der stärkefreien Würste in Wasser von 70—75° C oder bei gleichzeitigem Stärkezusatz auch beim Kochen der Würste.

Selbst beim Zusatz von 30 % oder etwa 43 Teilen Wasser zu 100 Teilen des Fleischgemenges wurden noch genügend feste Würste erhalten, wenn dieselben nur in Wasser von 70—75° C erhitzt wurden, und bei gleichzeitigem Zusatz von nur 1 % Stärke auch beim Erhitzen in kochendem Wasser. Bei 3 % Stärkezusatz waren sogar die Würste mit einem Zusatz von 40 % oder etwa 70 Teilen Wasser zu 100 Teilen des Fleischgemenges noch nicht auffällig weich, während die Würste mit höherem Wasserzusatz selbst bei Gegenwart von 5 % Stärke zwar noch gut gebunden waren, sich gut schneiden und dabei kein Wasser austreten ließen, jedoch infolge ihres hohen Wassergehaltes ziemlich weich erschienen.

Zur Einverleibung des genügenden Wasserzusatzes von 15—20 % in die rohe Wurstmasse ist ein Stärkezusatz überhaupt nicht nötig. Beim Ziehenlassen der Würste in Wasser von 70° C bleibt das Wasser in den Würsten. Wo das Kochen der Würste üblich ist, ermöglicht schon ein geringer Stärkezusatz von 1 % das Zurückhalten des nötigen Wasserzusatzes in den Würsten, während bei höheren Stärkezusätzen ganz bedeutend größere Wassermengen in die Wurstmasse hineingearbeitet werden können und auch beim Kochen der Würste in diesen verbleiben und in unzulässiger Weise ihr Gewicht vermehren, sodaß reichliche Stärkezusätze, welche zur Erzielung einer genügend feuchten Wurstmasse und saftiger Würste nicht erforderlich sind, lediglich zum Zwecke der Einverleibung übermäßig großer Wassermengen verwendet werden dürften.

Die „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln" setzen einen Höchstgehalt an Wasser der zum sofortigen Genuß bestimmten Würste, zu denen auch die Knack- und Wiener Würste gehören, von 70 % als zulässig fest. Hiermit ist aber schon für den Wasserzusatz ein weitgehendes Zugeständnis gemacht, da erfahrungsgemäß der Wassergehalt dieser Wurstsorten in frischem Zustande meistens nicht unerheblich niedriger ist und bei 70 % Wassergehalt schon ganz bedeutend höhere Wassermengen als nötig in die Würste hineingearbeitet sein können.

Die Knack- und Wiener Würste pflegen nach der Zahl verkauft zu werden, und zwar erhält man gewöhnlich die gleiche Anzahl von Würsten der einen oder der anderen Wurstsorte für denselben Preis.

Aus einer durch reichlichen Stärke- und Wasserzusatz erheblich vermehrten Wurstmasse läßt sich aber eine entsprechend größere Anzahl von Würsten von gleichem Gewicht herstellen.

Die stärkereichsten Brühwürste besitzen nach unseren Erfahrungen meistens auch den höchsten Wassergehalt, ohne daß sie immer die schwersten sind, sodaß der Preis bei den mit reichlichen Mengen von Stärke und Wasser beschwerten Würsten

für das gleiche Gewicht stärke- und wasserfreier Trockensubstanz häufig erheblich höher ist, als bei den stärkefreien bezw. stärkearmen Würsten mit geringerem Wassergehalt.

Ein Stärkezusatz von 1 % bis höchstens 2 % ist nach den obigen Versuchen mehr als ausreichend, um dem angeblichen Bedürfnis der Schlächter in dieser Hinsicht völlig zu genügen. Höhere Zusätze von Stärke zur Wurstmasse bedeuten daher schon an sich ebenso wie die dadurch ermöglichte übermäßige Erhöhung des Wassergehaltes der Würste eine unzulässige Beschwerung der letzteren mit einer minderwertigen Substanz.

Da auch Brühwürste ohne oder mit einem nur minimalen Stärkegehalt, der auf zufällige Verunreinigungen zurückzuführen sein dürfte, zu gleichem Preise und von gleichem Gewicht, wie die mit Stärkezusätzen versehenen sich häufig im Handel befinden, so wird das kaufende Publikum nicht ohne weiteres einen Stärkegehalt in den Brühwürsten voraussetzen. Daher müßte auch ein geringer Stärkezusatz zum mindesten deklariert werden.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Ziegenmilch und Ziegenbutter.

Von

H. Sprinkmeyer und **A. Fürstenberg.**

Mitteilung aus dem Staatlichen chemischen Untersuchungsamte für die Auslandsfleischbeschau zu Goch.

Ziegenmilch und Ziegenbutter werden im gewerbsmäßigen Handel selten angetroffen, da die Ziegenzucht in Deutschland im großen wenig betrieben wird und die Ziegen fast nur für den eigenen Hausbedarf gehalten werden; in den Gegenden, in denen Ziegenbutter in den Verkehr gebracht wird, findet sie ihres eigenartigen Geschmackes und Geruches wegen hauptsächlich nur zum Backen und Kochen Verwendung.

Die Literatur weist nur recht spärliche Angaben über Ziegenbutter auf. Wir haben es uns daher in vorliegender Arbeit zur Aufgabe gemacht, von verschiedenen Proben selbst hergestellter Ziegenbutter die wichtigsten Konstanten, die zurzeit für die Beurteilung der Reinheit des Butterfettes herangezogen werden, zu bestimmen. Da wir die für die Butterungsversuche verwendete Milch — das Melken geschah unter Aufsicht des Einen von uns, sodaß wir für die Unverfälschtheit der Milch einstehen können — ebenfalls untersucht haben, so soll auch über die Ergebnisse dieser Untersuchungen kurz berichtet werden.

Die Ziegen wurden, wie es hier Ortsgebrauch ist, dreimal am Tage gemolken. Der Milchertrag war bei den einzelnen Tieren außerordentlich verschieden; am Morgen lieferten die Tiere naturgemäß die größte Menge Milch. An Futter erhielten sie neben Grünfutter Küchenabfälle.

Die Untersuchungen der Milch wurden erst nach eingetretener Kontraktion, frühestens etwa fünf Stunden nach dem Melken, in Angriff genommen. Die Fettbestimmung wurde nach dem Gottlieb'schen Verfahren ausgeführt und die Trockensubstanz aus dem spezifischen Gewicht und dem Fettgehalt nach der Fleischmann'schen Formel berechnet. Die erhaltenen Befunde sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

No.	Alter der Ziege	Tag der Entnahme	Melkzeit	Milchmenge g	Laktodensimetergrade bei 15° C	Fett %	Trockensubstanz %	Fettfreie Trockensubstanz %
1	1 Jahr	16. IV. 07	morgens	755	33,6	4,12	13,62	9,50
			mittags	185	30,4	6,18	15,28	9,10
			abends	245	33,8	4,21	13,77	9,56
2	6 Jahre	23. IV. 07	morgens	1100	28,3	5,84	14,34	8,50
			mittags	580	27,1	6,49	14,82	8,33
			abends	710	29,4	5,63	14,37	8,74
3	3 Jahre	3. V. 07	morgens	690	30,4	3,72	12,33	8,61
			mittags	440	28,9	5,54	14,13	8,59
			abends	460	31,0	4,48	13,39	8,91
4	1 Jahr	6. V. 07	morgens	890	33,3	3,28	12,53	9,25
			mittags	395	31,2	3,40	12,14	8,74
			abends	330	34,2	3,35	12,83	9,48
5	4½ Jahre	10. V. 07	morgens	945	29,8	3,60	12,03	8,43
			mittags	480	29,6	4,21	12,71	8,50
			abends	510	30,2	3,76	12,32	8,56
6	3½ Jahre	14. V. 07	morgens	1150	31,9	4,21	13,29	9,08
			mittags	570	31,8	4,78	13,95	9,17
			abends	960	32,8	4,62	14,01	9,39
7	1½ Jahre	22. V. 06	morgens	880	33,1	2,96	12,09	9,13
			mittags	740	29,2	5,33	13,96	8,63
			abends	790	33,3	4,04	13,44	9,40
8	8 Jahre	3. VI. 07	morgens	1280	28,0	4,70	12,90	8,20
			mittags	510	26,6	5,50	13,51	8,01
			abends	790	27,5	5,33	13,53	8,20
9	6 Jahre	10. VI. 07	morgens	1000	26,9	3,96	11,73	7,77
			mittags	620	26,0	4,15	11,73	7,58
			abends	900	27,5	4,58	12,63	8,05
10	3½ Jahre	17. VI. 07	morgens	1000	31,6	2,73	11,44	8,71
			mittags	700	29,6	3,95	12,40	8,45
			abends	980	30,8	3,78	12,50	8,72
		Höchst	morgens	1280	33,6	5,84	14,34	9,50
			mittags	740	31,8	6,49	15,28	9,10
			abends	980	34,2	5,63	14,37	9,56
		Niedrigst	morgens	755	26,9	2,73	11,44	7,77
			mittags	185	26,0	3,40	11,73	7,58
			abends	245	27,5	3,35	12,32	8,05
		Mittel	morgens	969	30,7	3,91	12,63	8,72
			mittags	522	29,0	4,95	13,46	8,51
			abends	668	31,1	4,38	13,28	8,90

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Zusammensetzung der Ziegenmilch der der Kuhmilch sehr nahe kommt. Im allgemeinen ist jedoch die Ziegenmilch fettreicher als die Kuhmilch; bei dreimaligem täglichem Melken weist die Morgenmilch den niedrigsten, die Mittagsmilch in der Regel den höchsten Fettgehalt auf. Das spezifische Gewicht der Ziegenmilch und der Wert für die fettfreie Trockensubstanz halten sich im großen und ganzen innerhalb der Durchschnittszahlen, die für die Beurteilung von Kuhmilch zugrunde gelegt werden. Daß jedoch auch diese Werte Zahlen annehmen können, bei denen man Kuhmilch bereits als der Wässerung verdächtig bezeichnet — eine Beobachtung, die schon P. Buttenberg und F. Tetzner[1]) gemacht haben — zeigen uns die Proben No. 8 und 9 der Tabelle.

Für die Butterbereitung wurde die gesamte Tagesmilch einer Ziege etwa 24 Stunden zum Aufrahmen stehen gelassen und der Rahm dann in einer Haushaltungsbuttermaschine verbuttert.

Bezüglich der Untersuchungsverfahren sei erwähnt, daß bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen und der Polenske'schen Zahl das von Polenske[2]) angegebene Verfahren genau eingehalten wurde. Die Verseifungszahl wurde gesondert ermittelt und die Bestimmung der Jodzahl nach der Hübl'schen Vorschrift ausgeführt.

Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren wurde der Destillationsrückstand von der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl benutzt. Dieser wurde bis zum völligen Erstarren der Fettsäuren stehen gelassen; nach dem Abgießen der wässerigen Flüssigkeit wurden die Fettsäuren wiederholt mit siedendem Wasser ausgekocht, auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und filtriert. Etwa 0,75—1,00 g der etwa $^1/_2$ Stunde im Wassertrockenschranke getrockneten Fettsäuren wurden in neutralisiertem Alkohol in gelinder Wärme gelöst und die alkoholischen Fettsäurelösungen nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titriert. Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle II enthalten.

Tabelle II.

No.	Refraktometerzahl bei 40° C	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Nichtflüchtige Fettsäuren		Differenz nach Juckenack und Pasternack [RMZ — (VZ — 200)]	Farnsteiner'sche Zahl (VZ — RMZ × 1,12)
						Refraktometerzahl bei 40° C	Mittleres Molekulargewicht		
1	42,9	23,2	6,10	233,2	37,4	31,3	253,0	—10,0	207,2
2	42,2	29,0	6,00	235,3	31,9	31,1	259,0	— 6,3	202,8
3	41,1	25,3	6,30	238,0	28,2	29,8	253,8	—12,7	209,7
4	43,3	20,3	6,10	233,3	38,9	31,2	253,3	—13,0	210,6
5	41,6	22,2	4,60	234,5	26,9	29,6	254,7	—12,3	209,6
6	42,5	22,8	6,00	229,2	32,1	31,4	257,6	— 6,4	203,7
7	44,3	24,5	3,15	226,8	38,7	33,0	266,5	— 2,3	199,4
8	41,2	29,1	8,00	242,4	30,4	29,5	251,7	—13,3	209,8
9	43,4	23,7	4,30	226,1	33,5	31,8	260,8	— 2,4	199,6
10	43,3	23,3	6,10	233,9	35,5	32,2	258,5	—10,6	207,8

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 270.

[2]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1904, 20, 545 und diese Zeitschrift 1904, 7, 273.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß die Konstanten des Ziegenbutterfettes ebenso großen Schwankungen unterworfen sind, wie die des Kuhbutterfettes. Während jedoch bei letzterem die Verseifungszahlen im allgemeinen um etwa 200 Einheiten höher liegen, als die Reichert-Meißl'schen Zahlen, weist das Ziegenbutterfett bei verhältnismäßig niedrigen Reichert-Meißl'schen Zahlen erhöhte Verseifungszahlen auf; die Differenz nach Juckenack und Pasternack beträgt bis —13,3. Einen großen Teil der flüchtigen Fettsäuren des Ziegenbutterfettes bilden die wasserunlöslichen Säuren; charakteristisch ist somit für Ziegenbutter eine hohe Polenske'sche Zahl; doch läßt sich hier im Gegensatz zum Kuhbutterfett, bei dem im großen und ganzen die Polenske'sche Zahl mit der Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl steigt, eine derartige gleichmäßige Steigerung nicht feststellen.

Die in der Tabelle aufgeführten Werte sind allerdings nur an Butterproben ermittelt worden, zu deren Herstellung die Milch einzelner Tiere gedient hat. Voraussichtlich wird man aber auch zu ähnlichen Ergebnissen gelangen, wenn man für die Butterungsversuche Milch von größeren Ziegenherden zugrunde legt.

Wenngleich für die Bereitung von Butter nur das Fett der Kuhmilch Verwendung finden soll — unter „Butter" ist schlechthin das auf mechanischem Wege aus der Kuhmilch abgeschiedene Fett zu verstehen — so ist immerhin die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß in bäuerlichen Betrieben, in denen Kühe und Ziegen gehalten werden, der Rahm von Kuh- und Ziegenmilch zusammen verbuttert wird. Solange der Zusatz von Ziegenbutter ein mäßiger ist, wird er sich durch die Sinnesprüfung schwer feststellen lassen; die Analyse wird hingegen ein Bild eines mit Kokosfett vermischten Butterfettes, das insbesondere durch eine Erhöhung der Polenske'schen Zahl zum Ausdruck kommt, liefern.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Polenske'sche Zahl kann eine Erhöhung dieser Zahl beim Butterfett durch drei Faktoren bedingt sein, durch Zusatz von Cocosfett, durch einseitige Fütterung, wie dies H. Lührig[1]), M. Siegfeld[2]) und C. Amberger[3]) durch praktische Beispiele nachgewiesen haben, sowie durch Zusatz von Ziegenbutter. Man sieht hieraus, daß bei der Beurteilung der Butter hinsichtlich einer Verfälschung mit Cocosfett auf Grund der Polenske'schen Zahl äußerste Vorsicht geboten ist.

Unsere Butterungsversuche erstrecken sich nur auf einen verhältnismäßig kurzen Zeitraum, und zwar auf den Beginn der Laktationsperiode. Wir beabsichtigen deshalb, unsere Versuche fortzusetzen, und hoffen demnächst weiteres Material mitteilen zu können.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1906, **11**, 11.
[2]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 513 und Chem.-Ztg. 1907, **31**, 511.
[3]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 614.

Zur Methodik der Analyse von Geheimmitteln.

Von

A. Beythien und **P. Atenstädt.**

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

In den Jahresberichten der chemischen Untersuchungsämter bilden Mitteilungen über die Zusammensetzung von Geheimmitteln, Arzneimitteln und Spezialitäten eine stehende Rubrik. Die anspruchslose Angabe der Einzelbestandteile erweckt den Eindruck, als ob eine derartige Feststellung die einfachste Sache von der Welt wäre. Und doch weiß jeder Chemiker, welcher sich mit Untersuchungen gedachter Art befassen muß, daß es tatsächlich kaum eine schwierigere Aufgabe als diese gibt und daß jede Geheimmittelanalyse an die Geschicklichkeit und Findigkeit des Chemikers die größten Anforderungen stellt. Einen systematischen Gang wie bei der Analyse rein anorganischer Körper gibt es hier nicht. Vielmehr macht sich bei jeder Untersuchung von Gemischen oder Lösungen unbekannter Zusammensetzung, welche organische Verbindungen enthalten, der Mangel eines Verfahrens zur Trennung der einzelnen Bestandteile und besonders zu ihrer quantitativen Bestimmung in empfindlichster Weise bemerkbar. In erster Linie tritt dieser Übelstand bei solchen Präparaten störend hervor, welche, wie Haar-, Zahn- und Mundwässer oder andere Kosmetika, eine Anzahl nahe verwandter Verbindungen ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse, also ätherische Öle, organische Säuren, Phenole und Ester derselben enthalten. Nur in den seltensten Fällen werden die meist überlasteten Ämter die Zeit haben, jedesmal einen neuen Weg auszuarbeiten und sich daher vielfach auf die Feststellung gewisser allgemeiner Gruppen beschränken. Auf diesen Umstand dürfte es vor allem zurückzuführen sein, daß die Fabrikanten von Spezialitäten so oft die Richtigkeit der chemischen Analysen bezweifeln, und daß, um ein konkretes Beispiel herauszugreifen, noch heute nicht feststeht, ob das bekannte Odol, wie von mehreren Seiten behauptet worden ist, nun tatsächlich Salol enthält oder nicht.

Die häufiger an uns herantretende Notwendigkeit, Gemische organischer Substanzen in möglichst eingehender Weise zu analysieren, hat uns veranlaßt, die Auffindung eines einigermaßen systematischen Ganges zu diesem Zwecke zu versuchen, wobei wir auf die Trennung und quantitative Bestimmung freier organischer Säuren, vor allem der Salicylsäure, ferner ätherischer Öle der Campherreihe, nach Art des Menthols, und gemischter Ester von Salicylsäure und Phenolen das Hauptgewicht legten.

Wenn wir im folgenden die Ergebnisse unserer Untersuchungen veröffentlichen, so sind wir uns zwar sehr wohl bewußt, daß die von uns angewandte Arbeitsweise ebenfalls nur für eine Reihe von Spezialfällen benutzt werden kann. Da aber die ganz allgemeine Lösung der gestellten Aufgabe überhaupt ausgeschlossen erscheint, so hoffen wir doch, dem einen oder anderen Fachgenossen seine Arbeit dadurch wenigstens in etwas zu erleichtern.

Wir möchten nicht unterlassen, Herrn Dr. Hempel für das der Untersuchung gewidmete Interesse und seine zahlreichen wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

I. Trennung von Salicylsäure, Menthol und Phenolen.

Da die Salicylsäure auf Zusatz von Eisenchlorid bekanntlich auch in alkoholischer Lösung die charakteristische Violettfärbung gibt, während Phenole nur in wässeriger Lösung gefärbt werden, so kann man sich schon durch diese Reaktion davon überzeugen, ob neben dem am Geruch leicht kenntlichen Menthol und Phenol auch Salicylsäure zugegen ist. Sollte dies der Fall sein, so muß man zunächst die letztere entfernen. Die Möglichkeit hierzu ist in dem verschiedenen Verhalten der drei Komponenten gegen Alkalien gegeben. Die Salicylsäure, als eine echte Carbonsäure, bildet bereits mit Alkalicarbonaten und Bicarbonaten neutrale Salze, indem das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch das entsprechende Alkalimetall ersetzt wird. In die Hydroxylgruppe der Phenole hingegen tritt erst bei der Behandlung mit Alkalihydroxyden Natrium oder Kalium unter Entstehung von Phenolaten ein, während Sodalösung nahezu und Natriumbicarbonat völlig wirkungslos ist. Und Menthol, wie seine Homologen endlich, welche nach Menschutkin als sekundäre Alkohole aufzufassen sind, verhalten sich sowohl gegen kohlensaure wie gegen ätzende Alkalien indifferent. Da nun Phenol, Salicylsäure und Menthol in Äther, die letzteren beiden außerdem in Petroläther löslich, die Alkaliverbindungen aber unlöslich sind, so ist in der abwechselnden Behandlung mit Alkalien und Lösungsmitteln die Möglichkeit einer Trennung gegeben.

Hat man dann auf diese Weise jeden der Einzelbestandteile für sich in ätherische bezw. petrolätherische Lösung gebracht, so bietet die quantitative Bestimmung keine besonderen Schwierigkeiten mehr dar. Allerdings hat sich der nächstliegende Gedanke, die Verbindungen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in Substanz zur Wägung zu bringen, nur bei der Salicylsäure und dem Menthol als durchführbar erwiesen, während das Phenol sich schon bei niederer Temperatur zum großen Teil mit den Ätherdämpfen verflüchtigt.

Zur Illustrierung dieses abweichenden Verhaltens möge folgende Versuchsreihe mitgeteilt werden, bei welcher je 0,5 g Substanz in 75 ccm Äther gelöst und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wiederholt gewogen wurden. Es hinterblieben:

	Salicylsäure	Menthol	Phenol
Nach 6 Stunden	0,501 g = 100,2 %	0,481 g = 96,2 %	0,432 g = 86,4 %
„ 10 „	0,500 „ = 100,0 „	0,475 „ = 95,0 „	0,384 „ = 76,8 „
„ 12 „	0,500 „ = 100,0 „	0,469 „ = 93,8 „	0,364 „ = 72,8 „
„ 24 „	0,498 „ = 99,6 „	0,407 „ = 81,4 „	0,206 „ = 41,2 „

Hiernach erscheint die Salicylsäure hinreichend beständig, und auch beim Menthol sind die Verluste bei 10 bis 12-stündiger Aufbewahrung so gering, daß sie praktisch nicht ins Gewicht fallen. Durch die an Stelle der Ätherbehandlung vorzuziehende Ausschüttelung mit niedrig siedendem Petroläther, welcher weniger Wasser aufnimmt, kann die Genauigkeit noch weiter gesteigert werden, sodaß sie für die hier verfolgten Zwecke durchaus genügt.

Hingegen ergibt die Ausschüttelung des Phenols mit Äther nur dann einigermaßen annähernde Werte, wenn der Rückstand sofort nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gewogen wird. Schon nach 24 Stunden ist mehr als die Hälfte verloren gegangen. Hier muß also ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Wir haben zunächst verschiedene Versuche angestellt, das Phenol in eine nicht flüchtige, wägbare Verbindung überzuführen: Abgewogene Mengen Phenol in ätherischer Lösung wurden mit einem geringen Überschuß alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge versetzt,

und darauf der Äther und Alkohol aus dem Wasserbade zur Vermeidung von Kohlensäureanziehung, im Wasserstoffstrome oder kohlensäurefreien Luftstrome abdestilliert. Um auch die letzten Spuren von Alkohol und Wasser zu entfernen, wurde dann der Kolben noch längere Zeit im Trockenschranke unter beständigem Durchleiten eines indifferenten Gasstromes erhitzt, und nach dem Erkalten gewogen. Der Gedankengang, der uns bei dieser Bestimmung leitete, war folgender:

Nach der Gleichung:

$$\underset{94}{C_6H_5OH} + \underset{56}{KOH} = \underset{132}{C_6H_5OK} + H_2O$$

entsteht aus jedem Molekül Phenol ein Molekül Phenolkalium, während ein Molekül Wasser austritt und entweicht. Subtrahiere ich umgekehrt von dem Gewichte eines Moleküls Phenolkalium (132) ein Molekül Kaliumhydroxyd (56), so ist die Differenz (76) um das Gewicht eines Moleküls Wasser (18) geringer als dasjenige des angewendeten Phenols (94); mit anderen Worten, ich erhalte statt je 94 g Phenol nur 76 g und muß die Differenz daher mit $\frac{94}{76}$ multiplizieren.

Leider hat sich dieser Gedanke in der Praxis als unausführbar erwiesen, da es auf keine Weise gelang, den Rückstand vom Alkohol und Wasser zu befreien. Auch der Ersatz der Kalilauge durch Natriumalkoholat, durch welche die Entstehung von Wasser vermieden wird, führte nicht zum Ziele, weil das Alkoholat ebenfalls nicht trocken zu erhalten ist.

Infolge dieser Ergebnisse haben wir auf die direkte Wägung des Phenols verzichtet und uns zu seiner Bestimmung des Verfahrens der Bromierung nach Koppeschaar und der alkalimetrischen Titration bedient. Da das erstere als hinreichend bekannt vorausgesetzt werden kann, seien nachstehend nur einige Erfahrungen über die direkte Titration mit Alkalilauge angeführt, für welche sich nach den Untersuchungen von R. Bader[1]) das symmetrische Trinitrobenzol als brauchbarer Indikator erwiesen hat. Eine mit 2—3 Tropfen alkoholischer Trinitrobenzol-Lösung versetzte, nicht zu verdünnte wässerige Phenollösung bleibt auf Zusatz von wässeriger Kalilauge solange farblos, als noch freies Phenol vorhanden ist, während der geringste Überschuß von Alkali eine zwiebelrote Färbung erzeugt. Versuche mit abgewogenen Mengen reinen Phenols in wässeriger Lösung ergaben, daß der Farbenumschlag zwar nicht übermäßig scharf ist, daß aber bei einiger Übung doch 98—100% der angewendeten Menge wiedergefunden werden können. Hingegen erwies sich bereits ein geringer Alkoholgehalt der Flüssigkeit als außerordentlich störend, weshalb unser Bestreben vor allem auf die Herstellung einer rein wässerigen Lösung gerichtet war. Wir verfuhren zu diesem Zwecke in folgender Weise: Die stark verdünnte wässerig-alkoholische Phenollösung (etwa 0,5 g Phenol) wurde mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, und die vereinigten Auszüge in einem graduierten cylindrischen Scheidetrichter mit 30 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge längere Zeit geschüttelt. Nach erfolgter Schichtentrennung wurde das Volumen der wässerigen Flüssigkeit, welches sich infolge der Aufnahme von etwas Äther vergrößert hatte, abgelesen und ein aliquoter Teil (25 ccm) der alkalischen Phenollösung nach dem Übersättigen mit 20 ccm $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Zusatz von 2 Tropfen des Bader'schen Indikators mit $^1/_2$ N.-Kalilauge bis zur bleibenden Rötung titriert. Die direkte Titration mit Schwefelsäure bis zur neutralen Reaktion ist nicht empfehlenswert, weil das Verschwinden der Färbung noch weniger

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1892, 31, 58.

scharf als ihr Eintritt zu erkennen ist. Die Berechnung des Resultates gestaltet sich folgendermaßen:

Angewendete Phenolmenge 0,5 g. Zugesetzt 30 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge; Volumen der wässerig-alkalischen Lösung nach dem Schütteln 32,5 ccm. 25 ccm davon, mit 20 ccm $^1/_2$ N.-Schwefelsäure versetzt, verbrauchen bis zum Eintritt der Rotfärbung 4 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge. Da 25 ccm der alkalischen Phenollösung zur Neutralisation $20 - 4 = 16$ ccm $^1/_2$ N.-Schwefelsäure erforderten, beträgt der Verbrauch für die gesamten 32,5 ccm Lösung $\frac{16 \times 32{,}5}{25} = 20{,}8$ ccm.

Nach Abzug dieser Zahl von den ursprünglich zugesetzten 30 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge ergibt sich der Alkaliverbrauch des Phenols zu $30 - 20{,}8 = 9{,}2$ ccm.

1 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge entspricht nun 0,047 g Phenol; 9,2 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge entsprechen also $0{,}047 \times 9{,}2 = 0{,}4324$ g Phenol $= 86{,}5\,\%$ der angewendeten Menge.

Nach diesem Verfahren wurden im allgemeinen wenig befriedigende Resultate, zwischen 87 und 90 %, erhalten, weil einerseits der gelöste Äther die Endreaktion störte, und andererseits nicht die ganze Phenolmenge in die alkalische Lösung überging. Wir verfuhren daher später in der Weise, daß wir die ätherische Phenollösung mit 30 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzten, darauf den Äther abdestillierten, mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure ansäuerten und jetzt nach Zusatz des Indikators mit Kalilauge auf Rot titrierten. Auf diese Weise erhielten wir 95—97 % der angewendeten Menge wieder.

Auf Grund vorstehender Ausführungen gestaltet sich nun eine Trennung von Salicylsäure, Phenol und Menthol folgendermaßen:

Die alkoholische Lösung wird zunächst mit einer gesättigten Auflösung von Natriumbicarbonat geschüttelt, darauf mit Wasser verdünnt und der Flüssigkeit das unveränderte Menthol durch anhaltendes Schütteln mit niedrigsiedendem Petroläther entzogen. Die petrolätherische Lösung, welche keine Spur Phenol aufgenommen hat, gießt man durch ein trockenes Filter, läßt sie in einer gewogenen Glasschale bis zur Verdunstung des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum stehen und wägt zur Vermeidung von Verlusten möglichst kurze Zeit darauf. Zur Kontrolle kann die bei Anwesenheit von reinem Menthol meist krystallinisch erstarrende Substanz in Alkohol aufgenommen und polarisiert werden.

Die spezifische Drehung des Menthols beträgt nach Arth[1]) in 10 %-iger Lösung $[\alpha]_D = -50{,}1^0$ bei 18° C; in 5 %-iger Lösung $[\alpha]_D = -49{,}4^0$ bei 22° C. Amerikanisches Pfefferminzöl[2]) hat demgegenüber eine Drehung von —25 bis —33°.

Die wässerige Flüssigkeit, in welcher sich neben überschüssigem Natriumbicarbonat die Salicylsäure in Form ihres Natriumsalzes, das Phenol aber in freiem Zustande befindet, wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und dadurch das Phenol in Lösung gebracht. Die ätherische Lösung wird, wie vorhin beschrieben, mit einer abgemessenen Menge $^1/_2$ N.-Kalilauge am Rückflußkühler erhitzt, darauf der Äther abdestilliert und der Rückstand nach dem Ansäuern mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Zusatz von 2—3 Tropfen Trinitrobenzollösung auf Rot titriert. 1 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge entspricht 0,047 g Phenol.

---

[1]) Ann. chim. phys. 7, 438.

[2]) Hager's Kommentar, II, S. 367.

Die vom Phenol befreite Lösung, welche jetzt nur noch die Salicylsäure enthält, wird mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt, darauf mit Äther extrahiert und der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibende Rückstand gewogen oder auch nach Zusatz von Alkohol und Phenolphtalein mit N.-Kalilauge titriert. 1 ccm N.-Kalilauge = 0,138 g Salicylsäure.

Zur Unterscheidung der Salicylsäure (o-Oxybenzoesäure) von der isomeren m- und p-Oxybenzoesäure kann ihr Verhalten gegen Chloroform, Kupferoxyd, Eisenchlorid, sowie bei der Wasserdampfdestillation herangezogen werden. Im Gegensatz zu den beiden Isomeren löst sich die Salicylsäure leicht in kaltem Chloroform und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mit Eisenchlorid liefert sie die bekannte Violettfärbung und vermag nach Zusatz von 2 Molekülen Ätznatron $^1/_2$ Molekül Kupferoxyd in Lösung zu halten [1]).

Beleganalysen.

	I. Angewendet g	I. Gefunden g	I. Gefunden % der angew. Menge	II. Angewendet g	II. Gefunden g	II. Gefunden % der angew. Menge
Salicylsäure . . .	0,500	0,485	97,0	0,100	0,098	98,0
Menthol	0,500	0,502	100,4	0,100	0,095	95,0
Phenol	0,500	0,465	93,0	0,500	0,460	92,0

II. Trennung von Salicylsäure, Menthol, Phenol und Saliphenol.

Tritt zu den unter I genannten Bestandteilen noch der als Antiseptikum viel benutzte Salicylsäureester des Phenols (Saliphenol, Salol) hinzu, so verfährt man zweckmäßig in folgender Weise:

Die alkoholische Lösung wird zur Bindung der freien Salicylsäure wie vorhin mit Natriumbicarbonat behandelt, und darauf mit Petroläther ausgeschüttelt. In Lösung gehen nur Menthol und Salol, welche nach dem Verdunsten des Petroläthers gewogen werden. Nach der Wägung wird der in der Schale verbliebene Rückstand mit Alkohol in ein Kölbchen übergespült und mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge 1 Stunde lang am Rückflußkühler verseift. Der Kolbeninhalt, in welchem sich jetzt neben unverändertem Menthol die Kaliumverbindungen der aus dem Salol entbundenen Komponenten, Salicylsäure und Phenol, befinden, wird nach dem Erkalten im Scheidetrichter mit viel Wasser verdünnt, mit Äther oder Petroläther ausgeschüttelt und das gelöste Menthol nach dem Eintrocknen gewogen. Durch Subtraktion desselben von der vorhin ermittelten Summe erfährt man den Gehalt an Salol.

Zur Kontrolle kann in der vom Menthol befreiten alkalischen Lösung des Kaliumsalicylates und -Phenolates noch die Salicylsäure und das Phenol getrennt bestimmt werden, indem man nach dem Ansäuern zunächst die Salicylsäure mit Petroläther ausschüttelt und zur Wägung bringt, und schließlich das Phenol in ätherische Lösung überführt und in vorhin beschriebener Weise mit $^1/_2$ N.-Lauge und Trinitrobenzol als Indikator titriert. Die Summe beider Komponenten, vermindert um 1 Molekül Wasser muß dem direkt ermittelten Gehalte an Salol entsprechen.

Die Menge der Salicylsäure und des Phenols, welche ursprünglich in freiem Zustande vorhanden waren und sich jetzt in der Natriumbicarbonatlösung

[1]) Weith, Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1876, 9, 342.

befinden, ermittelt man nach I, indem man zunächst das Phenol und darauf nach dem Ansäuern die Salicylsäure mit Äther ausschüttelt.

Beleganalysen.

	I. Angewendet g	I. Gefunden g	I. Gefunden % der angew. Menge	II. Angewendet g	II. Gefunden g	II. Gefunden % der angew. Menge
Salicylsäure . . .	0,500	0,495	99,0	0,100	0,097	97,0
Menthol	0,500	0,482	96,4	0,100	0,095	95,0
Phenol	0,500	0,461	92,2	0,500	0,465	93,0
Salol	0,500	0,503	100,6	0,200	0,195	97,5
Darin Salicylsäure .	0,325	0,315	96,9	0,130	0,120	92,3
Phenol . . .	0,220	0,204	92,7	0,088	0,080	90,9

III. Trennung von Salicylsäure, Menthol, Phenol, Saliphenol und Salimenthol.

Da nach neueren Mitteilungen angenommen werden muß, daß bisweilen auch der von Scheuble und Bibus (Wien)[1]) hergestellte Salicylsäureester des Menthols (Salimenthol) zur Fabrikation von Mundwässern Verwendung findet, haben wir auch diesen in den Kreis unserer Untersuchung mit einbezogen. Er wird von dem Chemisch-Pharmaceutischen Laboratorium Arnau (Böhmen) als eine klare und farblose, völlig geruchlose Flüssigkeit von sirupöser Konsistenz in den Handel gebracht. Ein direkt bezogenes Präparat war in Wasser unlöslich, löste sich hingegen in Alkohol, Äther und Petroläther und lieferte beim Verseifen mit Kalilauge gleiche Moleküle Menthol und Salicylsäure. Beim Eindunsten der ätherischen oder petrolätherischen Lösung hinterblieb das Salimenthol, ohne einen Verlust zu erleiden, und konnte daher gleich dem Salol direkt zur Wägung gebracht werden.

Zur Analyse eines Gemisches von der in der Überschrift angegebenen Zusammensetzung empfiehlt es sich, folgenden Weg einzuschlagen:

Die alkoholische Flüssigkeit wird zuerst mit Natriumbicarbonat und Wasser und darauf mit Petroläther längere Zeit kräftig geschüttelt. In der wässerigen Lösung verbleiben die freie Salicylsäure und das freie Phenol und werden aus dieser in bekannter Weise abgeschieden und quantitativ bestimmt. Die petrolätherische Lösung des Menthols, Salols und Salimenthols gießt man durch ein trockenes Filter in eine gewogene Glasschale, läßt bis zum Verdunsten des Petroläthers stehen und wägt den Rückstand. Das Gewicht der Summe von Menthol + Salol + Salimenthol sei a. Der Rückstand wird dann mit Alkohol aufgenommen, mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge am Rückflußkühler verseift und nach Zusatz von viel Wasser mit Petroläther ausgeschüttelt. In dieses Lösungsmittel geht sowohl das ursprünglich vorhandene, wie das aus dem Salimenthol abgespaltene Menthol über. Sein nach dem freiwilligen Eindunsten ermitteltes Gewicht werde mit b bezeichnet.

Die hinterbleibende alkalische Flüssigkeit enthält das dem Salol entstammende Phenol und die Gesamtmenge der in Form von Estern (Salol und Salimenthol) vorhandenen Salicylsäure. Sie wird nach dem Ansäuern zur Entfernung der Salicylsäure

[1]) Chem.-Ztg. 1907, 31, 267.

mit Petroläther und darauf zur Lösung des Phenols mit Äther ausgeschüttelt. Die in vorhin angegebener Weise bestimmte Menge des Phenols sei c; die Gesamtmenge der veresterten Salicylsäure d.

Aus diesen Daten läßt sich die Zusammensetzung der Mischung in folgender Weise ableiten:

Nach der Gleichung

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_6O} + \underset{\text{Salicylsäure}}{C_7H_6O_3} - H_2O = \underset{\text{Salol}}{C_{13}H_{10}O_3}$$

verbinden sich 94 Teile Phenol mit 138 Teilen Salicylsäure zu 214 Teilen Salol. Die analytisch ermittelten c g Phenol erfordern also zu ihrer Sättigung $c \times \frac{138}{94}$ g Salicylsäure. Die Gesamtmenge der veresterten Salicylsäure beträgt aber d, sodaß in Form von Salimenthol $d - c \times \frac{138}{94}$ g Salicylsäure vorhanden sein müssen.

Weiter kommen in dem Salimenthol auf 1 Molekül oder 138 g Salicylsäure ($C_7H_6O_3$) 156 g (1 Molekül) Menthol ($C_{10}H_{20}O$). Die noch restierenden $d - c \times \frac{138}{94}$ g Salicylsäure binden demnach $\left(d - c \times \frac{138}{94}\right) \frac{156}{138}$ g Menthol.

Der Betrag, um welchen der Gesamtmentholgehalt b diese letzte Zahl übertrifft, gibt die Menge des freien Menthols an.

Beispiel der Berechnung.

Angewendet:		Gefunden:	
Salicylsäure	0,100 g	Freie Salicylsäure	0,101 g
Phenol	0,500 „	Freies Phenol	0,460 „
Menthol	0,200 „	Menthol + Salol + Salimenthol (a)	1,096 „
Salol	0,500 „	Gesamt-Menthol (b)	0,481 „
Salimenthol	0,500 „	Phenol aus Salol (c)	0,204 „
		Salicylsäure aus Salol und Salimenthol (d)	0,560 „

Die gefundenen 0,204 g Phenol (c) erfordern zu ihrer Bindung $0{,}204 \times \frac{138}{94} = 0{,}2995$ g Salicylsäure und liefern damit $0{,}204 \times \frac{214}{94} = 0{,}464$ g Salol.

In Form von Salimenthol sind dann vorhanden: 0,560—0,2995 = 0,2605 g Salicylsäure.

Diese binden $0{,}2605 \times \frac{156}{138} = 0{,}2945$ g Menthol zu $0{,}2605 \times \frac{276}{138} = 0{,}521$ g Salimenthol.

Als freies Menthol bleiben schließlich: 0,481—0,2945 = 0,1865 g übrig.

Die Summe der 3 Bestandteile beträgt also 1,1715 g, während die direkte Wägung a = 1,096 g ergeben hat.

Das Gesamtresultat der Analyse gewährt dann folgendes Bild:

	Angewendet	Gefunden	
	g	g	% der angew. Menge
Salicylsäure	0,100	0,101	101,0
Phenol	0,500	0,460	92,0
Menthol	0,200	0,187	93,5
Salol	0,500	0,464	92,8
Salimenthol	0,500	0,521	104,2

IV. Bestimmung von Phenol und Kresolen.

Der Umstand, daß neben dem Salol noch die Salicylsäureester einiger anderer Phenole, vor allem des Guajakols und Phenols, zur Herstellung kosmetischer Präparate Verwendung finden, hat uns veranlaßt, auch der Trennung der einzelnen Phenole näher zu treten.

Das Guajakol kann, abgesehen von seinem aromatischen Geruch und seiner Schwerlöslichkeit in Wasser (70—80 Teile), an dem charakteristischen Verhalten gegen Eisenchlorid erkannt werden. Im Gegensatz zum Phenol nimmt auch seine alkoholische Lösung auf Zusatz von sehr wenig Eisenchlorid eine rein blaue Färbung an, welche durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid smaragdgrün wird [1]. Von einer quantitativen Ermittelung, welche auf die Bestimmung der Methoxylzahl gegründet werden könnte, haben wir einstweilen abgesehen, dafür aber versucht, eine Methode zum einwandfreien Nachweise der Kresole neben Phenol aufzufinden.

Hierzu können drei verschiedene Wege eingeschlagen werden.

1. Behandlung mit Petroläther.

Im Gegensatz zu Phenol, welches in Petroläther so gut wie unlöslich ist, können die Kresole ihrer alkoholischen Lösung durch starke Verdünnung mit Wasser und mehrfache Ausschüttelung mit viel Petroläther nahezu vollständig entzogen werden. Da sie außerdem weniger flüchtig sind als Phenol, können sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels direkt zur Wägung gebracht werden. Sind also neben dem Salol noch Salicylsäureester von Kresolen zugegen, so muß das unter III beschriebene Verfahren in entsprechender Weise modifiziert werden.

Bis zur Ausschüttelung des Menthols bleibt die Arbeitsweise unverändert. Die alsdann restierende alkalische Lösung des Phenol-, Kresol- und salicylsauren Natriums wird nun aber nach dem Ansäuern nicht sofort mit Petroläther ausgeschüttelt, weil dadurch neben Salicylsäure auch Kresol in Lösung gehen würde, sondern sie wird zunächst zur Bindung der Salicylsäure mit Natriumbicarbonat behandelt. Alsdann wird zuerst das Kresol mit Petroläther, darauf das Phenol mit Äther und zum Schluß nach dem Ansäuern die Salicylsäure mit Äther ausgeschüttelt.

Selbstverständlich gibt dieses Verfahren keine absolut genauen Werte, weil Kresole und Phenole je nach der vorhandenen relativen Menge wechselndes Verhalten zeigen. Es erscheint aber doch geeignet, eine rohe Trennung herbeizuführen und dadurch die folgende Methode zu verschärfen.

2. Bestimmung der Bromzahl.

Phenol und Kresole binden verschiedene Mengen Brom, wenn man nach dem Vorgange von Ditz und Cedivoda [2]) in folgender Weise verfährt:

0,3 bis 0,4 g der abgeschiedenen Phenole werden in Wasser zu 100 ccm gelöst und 25 ccm davon mit 60 ccm Bromid-Bromatlösung und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach 10 Minuten langem Stehen wird, um das Zusammenballen des Niederschlages zu bewirken, 5 Minuten stark geschüttelt und darauf durch Glaswolle und eine 1 bis $1^1/_2$ cm hohe Schicht von reinem Seesand filtriert. Um den bei der

[1]) B. Fischer, Die neueren Arzneimittel. VI. Aufl. S. 145.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, 673 und 897.

Filtration nicht völlig zu vermeidenden Bromverlust nach Möglichkeit einzuschränken, empfiehlt Ditz, den Trichter mittels eines undicht schließenden Korkes auf die zur Aufnahme des Filtrates bestimmte Glasstöpselflasche zu setzen, die ganze Flüssigkeit mit einem Male auf den Trichter zu gießen und letzteren sofort mit einer Glasplatte zu bedecken. Der Niederschlag wird dann bis zum Verschwinden der Bromreaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit 5 ccm Jodkaliumlösung (12,5 %-ig) versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Mit reinem Phenol und mit Kresolen (Kahlbaum), sowie mit Kresolum pur. liquef. des Handels angestellte Versuche ergaben folgende Werte:

100 g Substanz verbrauchten Brom:

Phenol	o-Kresol	p-Kresol	m-Kresol	Handelskresol
509,3	442,6	448,5	507,0	446,7

Diese Zahlen stimmen befriedigend mit der Angabe von Lunge[1]), nach welcher die Bromzahl des Phenols 510,6 und diejenige des Kresols 444,4 beträgt, überein. Sie entsprechen also einem theoretischen Verbrauche von 6 Atomen Brom nach den Gleichungen:

$$C_6H_6O + 6\ Br = C_6H_3Br_3O + 3\ HBr$$
$$C_7H_8O + 6\ Br = C_7H_5Br_3O + 3\ HBr$$

Hinsichtlich des Phenols, sowie des o- und p-Kresols stimmen die Befunde auch mit den Untersuchungen von Ditz und Cedivoda überein, nicht aber hinsichtlich des m-Kresols, für welches die genannten Forscher eine Bromaufnahme von 4 Molekülen, entsprechend einem Bromverbrauch von 8 Molekülen und einer Bromzahl von 579 bis 599 fanden. Möglicherweise lassen sich bei der Metaverbindung wegen der leichten Abspaltbarkeit des 4. Bromatoms überhaupt keine konstanten Werte erhalten. Jedenfalls steht sicher soviel fest, daß eine Bromzahl von weniger als 509—510 auf die Anwesenheit von Kresolen hindeutet.

3. Oxydation der Kresole.

Obwohl die unter 1 und 2 getroffenen Feststellungen für die meisten Fälle ausreichen werden, haben wir doch versucht, einen direkten Beweis durch Überführung der Kresole in Oxybenzoesäure zu erbringen. Leider schlug das einfachste Verfahren zur Umwandlung der Methyl- in die Karboxylgruppe durch Schmelzen mit festem Ätzkali im Silbertiegel fehl, weil hierbei auch aus dem Phenol selbst nicht unerhebliche Mengen Salicylsäure entstanden. Aussichtsvoller erschien hingegen der Versuch, durch Oxydation der Monophosphorsäureester, bezw. ihrer Kaliumsalze, zum Ziele zu gelangen. Nach dem Vorgange von Heymann und Königs[2]) wurde daher in einem weiten Reagensglase 1 g des Phenols mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung aufhörte. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde dann zur Zersetzung unveränderten Phosphoroxychlorids unter sorgfältiger Kühlung mit Wasser vermischt und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung erhielt nach dem Waschen mit etwas Wasser einen Zusatz von wässeriger Pottaschelösung, mit welcher sie unter beständigem Umschütteln bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung in Berührung blieb. Aus

[1]) Lunge, Chem. techn. Unters.-Methoden. II. Bd. S. 754.

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1886, 19, 3304.

der vom Äther abgelassenen alkalischen Lösung krystallisierte beim Einengen das Kaliumsalz der entsprechenden Monophenylphosphorsäure aus. Dasselbe wurde in wenig Wasser gelöst, mit etwas Ätzkali versetzt, und nun unter Erwärmung auf dem Wasserbade allmählich eine 5 %-ige Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, bis die Rotfärbung nur sehr langsam verschwand. Die mit etwas Alkohol oder schwefliger Säure entfärbte und vom Mangansuperoxyd abfiltrierte Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt, darauf ausgesalzen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb die Oxybenzoesäure, welche zur weiteren Reinigung unter Umständen nochmals mit Äther behandelt oder mit Wasserdämpfen überdestilliert wurde.

Nach diesem Verfahren ergab Phenol eine ganz minimale, nur qualitativ nachweisbare Menge Salicylsäure, während aus 1 g der verschiedenen Kresole folgende Ausbeuten gewonnen wurden:

	Oxybenzoesäure	Mit Wasserdämpfen flüchtig
o-Kresol	0,587 g	0,454 g
m-Kresol	0,491 „	0,059 „
p-Kresol	0,383 „	0,055 „
Handelskresol	0,331 „	0,100 „

V. Systematischer Gang der Analyse bei Gegenwart aller vorher besprochenen Bestandteile.

100 ccm der alkoholischen Lösung, entsprechend 4 bis 5 g gelösten, ätherlöslichen Stoffen, werden mit 20 ccm einer konzentrierten Lösung von Natriumbicarbonat kräftig geschüttelt, darauf mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und mit niedrigsiedendem Petroläther wiederholt ausgezogen.

1. Die wässerige Schicht, welche das Natriumsalicylat und freies Phenol enthält, wird jetzt mit Äther ausgeschüttelt und dadurch das Phenol in Lösung gebracht, während die Salicylsäure nach dem Ansäuern durch Äther ausgezogen wird.

2. Den Petroläther-Auszug, in welchem sich freies Menthol, Salimenthol und die Salicylsäureester der Phenole bezw. Kresole befinden, läßt man bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, bringt darauf den Rückstand mit 100—150 ccm Alkohol in einen Kolben und verseift nach Zusatz von 3 g festem Ätzkali $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit viel Wasser verdünnt, mit Äther geschüttelt und das gelöste Menthol nach freiwilliger Eintrocknung gewogen.

Die alkalische Flüssigkeit wird angesäuert, darauf mit Natriumbicarbonat und Äther ausgeschüttelt. In Lösung gehen die Phenole und Kresole, während der wässerigen Lösung nach dem Ansäuern die Salicylsäure entzogen wird. Die nähere Charakterisierung der Phenole bezw. Kresole erfolgt mit Hilfe der Bromierung und der Oxydation.

Eine nach vorstehendem Verfahren ausgeführte Analyse des Odols ergab, abgesehen von dem geringen Gehalt an Saccharin (etwa 0,1 %) folgende Befunde für 100 ccm:

1. Natriumbicarbonathaltige wässerige Lösung:

Ätherische Ausschüttelung 0; Freies Phenol 0.

Nach dem Ansäuern in der ätherischen Ausschüttelung: Freie Salicylsäure 0,077 g.

2. Petroläther-Ausschüttelung.

Nach der Verseifung gehen in Äther über 1,693 g. Die spezifische Drehung des Rückstandes $[\alpha_D] = 28{,}3^0$ deutet darauf hin, daß nicht Menthol, sondern Pfefferminzöl zugegen ist.

Nach dem Ansäuern und Behandeln mit Natriumbicarbonat gehen in Äther über 1,073 g Phenole oder Kresole.

Nach dem Ansäuern werden von Äther noch 1,56 g einer Säure gelöst, welche auf Grund ihres Schmelzpunktes von 156° und ihres chemischen Verhaltens als Salicylsäure anzusprechen ist.

Die isolierten Phenole (Kresole) lieferten eine Bromzahl von 412, und bei der Oxydation erhebliche Mengen einer Oxybenzoesäure, welche aber nur zum kleinsten Teile (5,6 %) aus Salicylsäure bestand. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß der Phenolrest nicht Carbolsäure, sondern ein Kresol, und zwar höchst wahrscheinlich der überwiegenden Menge nach p-Kresol enthält. Der Ester würde demnach nicht als Salol, sondern als der Salicylsäureester des Parakresols anzusehen sein.

Die quantitative Zusammensetzung des Odols berechnet sich nun auf Grund vorstehender Daten in folgender Weise:

Da freie Phenole nicht zugegen sind, muß die gesamte Kresolmenge an Salicylsäure gebunden werden.

1 Molekül Kresol $C_7H_8O = 108$ g bindet 1 Molekül Salicylsäure $C_7H_6O_3 = 138$ g. Die gefundenen 1,073 g Kresol binden also $1{,}073 \times \frac{138}{108} = 1{,}371$ g Salicylsäure. Durch Subtraktion dieser Zahl von der gesamten Salicylsäuremenge ergibt sich die in Form des Salicylsäurementholesters vorhandene Salicylsäure zu 1,56—1,37 = 0,19 g. Die entsprechende Menge des Menthols berechnet sich nach Abschnitt III zu 0,215 g und diejenige des Salimenthols zu 0,380 g. Ob diese Menge des Esters direkt zugesetzt worden ist, oder sich, was wahrscheinlicher ist, durch Einwirkung der freien Salicylsäure auf das Menthol des Pfefferminzöls freiwillig gebildet hat, läßt sich auf Grund der chemischen Analyse nicht entscheiden, erscheint übrigens auch belanglos.

Subtrahiert man zum Schluß noch die an Salicylsäure gebundenen 0,215 g Menthol von dem zuerst angegebenen Gesamtgehalte (1,693 g) so hinterbleibt ein Gehalt an Pfefferminzöl von 1,478 g.

Unter Beifügung des gesondert ermittelten Alkohol- und Saccharingehaltes gewährt die Zusammensetzung des Mundwassers folgendes Bild:

Spezifisches Gewicht bei 15° C	0,8515
In 100 ccm sind enthalten:	
Alkohol	67,340 g (= 84,78 Vol.-%)
Wasser	13,550 g
Ätherlösliche Stoffe	4,260 „
Davon Saccharin	0,100 „
„ Freie Salicylsäure	0,077 „
„ Pfefferminzöl	1,478 „
„ Salicylsäure-Mentholester	0,380 „
„ Salicylsäure-Kresolester	2,444 „

Dresden, Juli 1907.

Ein manganhaltiges Wasser und eine Bildung von Braunstein bei Björnstorp in Schweden.

Von

Dr. **Mats Weibull.**

Mitteilung aus Alnarp's Chemischem Laboratorium zu Åkarp.

Vor etwa 4 Jahren erhielt ich von dem Besitzer des Gutes Björnstorp[1]) in Schweden eine Anfrage über die Ursache von Veränderungen, die an der Wäsche beobachtet wurden. Das Weißzeug zeigte dort gleich nach der Wäsche eine rein weiße Farbe wurde aber dann allmählich geblich. Da der Grund dieser auffallenden Erscheinung nur im Waschwasser liegen konnte, ersuchte ich um Übersendung einer Probe des Wassers und es stellte sich nun bei der Untersuchung heraus, daß das fragliche Wasser eine nicht unbeträchtliche Menge von Mangan enthielt. Nach einiger Zeit wurde ich veranlaßt, mich mit dieser Frage nochmals zu beschäftigen, als ich die Nachricht erhielt, daß in Björnstorp die Drainröhren überall nach und nach vollständig von einer dunklen Masse verstopft würden. Ich konnte dabei gleichfalls feststellen, daß auch diese Erscheinung durch eine Ausscheidung von Manganoxyden (Braunstein) verursacht war.

Bei einer an Ort und Stelle ausgeführten Untersuchung konnte ich feststellen, daß sich in den vier Monate im Boden befindlichen Röhren eine centimeterdicke Schicht befand, und daß die vier Jahre alten Röhren vollständig verstopft waren. Ich habe später Gelegenheit gehabt, sowohl das früher erwähnte Brunnenwasser, wie auch Wasser aus Bächen und Teichen bei Björnstorp zu untersuchen; in allen habe ich die Gegenwart von Mangan nachweisen können. Überall, wo die Wässer zutage traten, setzten sich Braunsteinmassen ab. Diese Ergebnisse haben mich veranlaßt, mit diesen Erscheinungen mich näher zu beschäftigen, doch will ich hier nur über das Wasser näher berichten und verweise im übrigen auf den in schwedischer Sprache verfaßten Aufsatz über die näheren geologischen Verhältnisse[2]).

Ich habe vier verschiedene Wässer untersucht: 1. ein Brunnenwasser, das zum Waschen benutzt wird; 2. das Wasser aus den Gartenteichen; 3. das Quellwasser, welches auf einem Felde südwestlich vom Hofe zutage tritt, und 4. das von demselben Felde stammende Drainwasser. Als genau können nur die Analysen I a, b und d, be welchen eine hinreichende Wassermenge zur Verfügung stand, angesehen werden, während die Analysenwerte der übrigen Wässer, von denen nur eine geringe Wassermenge zur Verfügung stand, nur als annähernde bezeichnet werden können. Sämtliche Wässer, die von den suspendierten Stoffen befreit waren, hielten sich eine Zeitlang klar.

Die Untersuchungsergebnisse (mg für 1 l) waren folgende:

---

[1]) Etwa 20½ km von Lund gelegen.

[2]) Lunds Universitets Årskrift 1906, 12, 132.

Bestandteile	I. Brunnenwasser				II. Teich-wasser	III. Quell-wasser	IV. Drain-wasser
	a Nov. 1902	b Dez. 1902	c 15. VI. 1905	d 12. VIII. 1905	Entnommen am 15. VI. 1905		
Abdampfrückstand	275	194	156	132	375	280	539
Glührückstand	207	130	120	95	226	174	420
Calciumsulfat ($CaSO_4$)	90[1]	16	69[1]	40[1]	—	—	—
Calciumcarbonat ($CaCO_3$)		50,6			—	—	—
Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$)	—	11	—	—	—	—	—
Kieselsäure (SiO_2)	26	30	—	28	—	—	—
Manganoxydul (MnO)	17	6,3	Spur	4,4	—	23	69
Eisenoxydul (FeO)	Spur	0,2	0	0,1	—	7	Spur
Chlorkalium (KCl)	—	19	—	—	—	—	—
Chlornatrium (NaCl)	—	21	—	—	—	—	—
Chlor (Cl)	34	28	19	21	—	—	—
Schwefelsäure (SO_3)	—	10	—	—	—	—	—

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß das fragliche Wasser keinen besonders hohen Gehalt an anorganischen Stoffen aufwies und daß es sich in seiner Zusammensetzung von anderen Grundwässern im wesentlichen nur durch den hohen Gehalt von Mangan unterschied. Dieser Gehalt schwankte jedoch sowohl in den verschiedenen Teilen des Grundwasserstromes als auch an derselben Stelle zeitlich sehr beträchtlich.

Um die Umstände näher kennen zu lernen, welche das Ausfallen des Mangans beeinflussen, ließ ich eine Flasche mit demselben Wasser, das früher als No. Ib analysiert war, gefüllt, zwei Jahre lang geschlossen im Laboratorium stehen. Anfangs blieb dieses Wasser vollkommen klar und erst nach einigen Monaten (Frühjahr 1903) entstand ein deutlicher Bodensatz. Als die Flasche nach gerade 2 Jahren geöffnet wurde, waren nur etwa $^1/_{10}$ von den festen Bestandteilen ausgeschieden. Die Analyse ergab für 1 Liter:

	Ursprüngliches Wasser	Nach 2 Jahren: Ausgefällt	Nach 2 Jahren: In Lösung
Abdampfrückstand	194,0 mg	23,1 mg	170,9 mg
Glührückstand	130,0 „	10,0 „	120,0 „
Calciumcarbonat ($CaCO_3$), berechnet	62,6 „	0,8 „	61,8 „
Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$)	10,9 „	Spur	10,9 „
Kieselsäure (SiO_2)	30,0 „	4,0 „	26,0 „
Manganoxydul (MnO)	6,3 „	5,5 „	0,8 „
Eisenoxydul (FeO)	0,2 „	0,15 „	0,05 „

Es hatten sich also innerhalb der 2 Jahre fast nur Mangan samt Kieselsäure abgeschieden, während die übrigen anorganischen Bestandteile in Lösung geblieben waren. Ganz ähnliche Vorgänge spielen sich in der Natur ab, wenn manganhaltiges Grundwasser sich beim Austreten einer Quelle oder beim Abfluß durch Drainröhren teilweise oxydiert.

Ich untersuchte auch den Schlamm aus einem Drainrohre, sowie den schon er-

[1]) Als Calciumcarbonat berechnet.

wähnten Niederschlag aus der 2 Jahre lang aufbewahrten Flasche und fand für die bei 100° getrocknete Substanz folgende Ergebnisse:

Bestandteile	Drainröhrenschlamm		Niederschlag in der Flasche nach 2 Jahren %
	in %	Molekular-Verhältnis	
Manganoxydul (MnO)	37,82	5,2	55
Disponibler Sauerstoff (titrimetrisch bestimmt) . .	6,40	4,0	—
Calciumoxyd (CaO)	5,70	1,0	4,5
Magnesiumoxyd (MgO)	0,78	0,2	Spur
Eisenoxydul (FeO)	0,10	—	1,5
Glühverlust (Wasser + organische Stoffe) . . .	8,80	4,8	—
Sand, Kieselsäure u. s. w.	36,90	—	39,5

Zu der Analyse des Drainrohrschlammes sei erwähnt, daß sich der Kalk hier nicht als Carbonat, sondern in Verbindung mit Mangansuperoxyd (als Manganit) befindet, und weiter, daß diese Manganverbindung stark von Schlamm verunreinigt war. Wenn man diese Verunreinigungen abrechnet und annimmt, daß der Glühverlust in der Analyse hauptsächlich aus Wasser bestand — jedenfalls dürfte auch etwas organische Substanz vorhanden sein — so wird, wie obige Tabelle zeigt, das Molekularverhältnis: $MnO : O : CaO : H_2O = 5 : 4 : 1 : 4$, was der Formel $CaO, MnO, 4\,MnO_2 + 4\,H_2O$ entspricht. Also liegt ein kalkreiches Wad oder Psilomelan vor.

Die Analyse des Bodensatzes in der Flasche stimmt sehr nahe mit der des Drainrohrschlammes überein, was ja nichts Auffallendes bietet, da die beiden Niederschläge in derselben Weise gebildet sind. Ich konnte nämlich sowohl aus dem Brunnenwasser wie aus dem Drainrohrschlamm die zuerst von Molisch[1]) und später von Jackson[2]) studierten Manganbakterien Chrenotrix manganifera isolieren. In der Regel wird also hier das Mangan durch diese Fadenbakterien ausgefällt; zuerst bildet sich dabei ein kalkreiches Wad oder Psilomelan, das dann allmählich in Braunstein übergeht. Wo aber das Grundwasser unmittelbar zutage tritt, z. B. in den früher erwähnten Teichen und Quellen, fand ich keine Fadenbakterien in den von mir untersuchten Proben, wahrscheinlich wegen des reichlichen Luftzutrittes.

Zum Schlusse seien noch einige Bemerkungen über den Ursprung des ungewöhnlichen Mangangehalts im Wasser gemacht. Das herrschende Gestein ist hier Gneiß, der, nach den reichlichen Blöcken im Geschiebesand zu beurteilen, von Dioritschiefer durchsetzt wird. Die Analyse des Gneißes zeigt nichts Auffallendes, aber die Blöcke von Dioritschiefer enthielten nicht weniger als 8,2 % Manganoxydul. In diesem Gestein, das ich sowohl in großen Blöcken als auch in Gebirgsfragmenten im Ackerboden gefunden habe, suche ich den Ursprung des Mangangehaltes im Grundwasser.

[1]) Molisch, Die Pflanzen in Beziehung zum Eisen. Jena 1902.
[2]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 556.

Kritische Prüfung der „Chemischen Untersuchungen an Moselweinen" von Dr. W. I. Baragiola.

Von

Dr. K. Ennenbach,
Nahrungsmittelchemiker in Traben-Trarbach a. d. Mosel.

Unter dem Titel „Chemische Untersuchungen an Moselweinen"[1]) hat Herr Dr. W. I. Baragiola- Traben-Trarbach an der Mosel in dieser Zeitschrift[2]) einige interessante Analysenergebnisse veröffentlicht, die mehr als überraschende zu nennen sind und die für den Weinhandel, im besondern an der Mosel, sehr ungünstige Folgen haben können, wenn sie nicht an maßgebender Stelle als höchst zweifelhaft einfach übergangen werden.

Vor kurzem hat der Weinhändlerverein der Mosel auf Empfehlung seines Vorsitzenden hin, Dr. Baragiola als Schriftführer („Wissenschaftlichen Vertreter") angestellt. Dieser Umstand kann leicht die Vermutung wachrufen, daß sich die Ansichten des genannten einflußreichen Vereins mit denen Dr. Baragiola's über Moselweinfragen decken. Dementsprechend steht zu erwarten, daß nunmehr den „Chemischen Untersuchungen an Moselweinen"[2]) eine erhöhte Bedeutung zugesprochen wird.

Diese Erwägungen veranlaßten mich zu einer eingehenden Nachprüfung derselben, deren Ergebnis ich hiermit der Öffentlichkeit übermittele. Ich mußte dabei allerdings über den Rahmen hinausgehen, wie er sonst für eine rein wissenschaftliche Kritik üblich ist. Dies erklärt sich aber einfach mit einem Hinweis auf die einleitenden Worte Dr. Baragiola's zu seiner Schrift: Die interessanten Analysenergebnisse stellen nicht das Ergebnis rein wissenschaftlicher Untersuchungen dar, wie die Arbeiten, die sonst an dieser Stelle gebracht werden, sie haben aber als Erfolg einer regelmäßigen analytischen Betriebskontrolle in dem wohl größten Kellereibetrieb im Moselgebiet, zunächst praktisches Interesse, dürften dann aber auch geeignet sein, die Aufmerksamkeit wissenschaftlicher Kreise in Anspruch zu nehmen.

In der Hauptsache bespricht Dr. Baragiola die Beschaffung der kleineren oder billigeren Moselkonsumweine durch Umgären von sauren, vorher nötigenfalls etwas entsäuerten Obermoseler Naturweinen, welche dabei einen Zusatz von höchstens 25% Zuckerwasser erhalten.

Obermoseler Weine, welche im Naturzustand unter der gesetzlichen Grenze von 1,0 für Extraktrest II bleiben, sollen nach den von Dr. Baragiola gemachten traurigen Erfahrungen ohne weiteres nicht zum Umgären zu verwenden sein, und müssen, da selbst eine Entsäuerung nicht immer zum Ziele führt, mit extraktrestreicheren Weinen aus anderen Weinbaugebieten verschnitten werden.

Dr. Baragiola kommt im Rückschluß auf das von ihm Ermittelte zu dem höchst eigentümlichen Ergebnis, daß die ganze Umgärungsarbeit im Grunde genommen, durch die Strenge des Gesetzes ein Arbeiten auf analysenfeste Weine hin ist.

Hiergegen muß ich zur Wahrung des Ansehens des ganzen Moselweinhandels mit aller Entschiedenheit Einspruch erheben.

Über einen Übelstand bei verbesserten Obermoseler Weinen hinsichtlich der Extraktreste, wie ihn Dr. Baragiola hervorhebt, wird von anderen Weinfirmen niemals geklagt. Selbst, wenn ausnahmsweise einmal Obermoselweine im Naturzustande mit dem Extraktrest II etwas unter der Grenze bleiben, so weisen sie nach sachgemäßer Verbesserung (natürlich nicht nach

---

[1]) Die gesperrt gedruckten Stellen sind der Arbeit von Dr. Baragiola entnommen.

[2]) Diese Zeitschrift 1906, **12**, 135.

einer Überstreckung) infolge der natürlichen Glycerinbildung während des Umgärens einen einwandfreien Extraktrest auf. Das ist eine allbekannte Tatsache. Um nur ein Beispiel dafür aus der Literatur anzuführen, sei folgende Auslassung von Prof. Dr. A. Behrens, Vorstand der badischen Versuchsanstalt zu Augustenberg, in den Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamts (1905, **23**, 50), hier wiedergegeben: „Bei Wein No. 11 sinkt der nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt (Extraktrest I) auf 1,042 g, bei No. 12 gar auf 0,936 (statt 1,1). Der nach Abzug der Gesamtsäure verbleibende Extraktgehalt (Extraktrest II) beträgt bei No. 12 nur 0,921 g Beide Weine, die sicher und zweiffellos naturrein sind, würden also den gesetzlichen Anforderungen für „verbesserte" Weine nicht genügen. Bei mäßiger Verbesserung (Verlängerung) wird übrigens im vorliegenden Falle die Grenzzahl wieder erreicht und überschritten."

Es ist danach selbstverständlich, daß bei Naturweinen mit genügenden Extraktresten erst recht keine Mißerfolge eintreten.

Ich behalte mir vor, meine Darlegungen durch ein größeres Zahlenmaterial zu erhärten, auch ist mir nie ein gegenteiliger Fall bekannt geworden. Überdies bestätigte mir eine Umfrage bei verschiedenen größeren Weinfirmen meine Behauptung voll und ganz.

Die gleichen Ansichten vertritt überzeugend Herr Dr. J. Weiwers, Vorstand des Laboratoriums der Zollverwaltung Luxemburg, der auf Grund seiner vielen, eingehenden Arbeiten über Obermoseler Weine als Spezialist auf diesem Gebiete anzusehen ist. In der Wochenschrift „Weinbau und Weinhandel" (1906, **24**, 60—61) beweist er u. a., daß ein Wein mit unter den gesetzlichen Grenzen liegenden Extraktresten nach der Verbesserung Extraktreste zeigt, welche die Grenzzahlen erheblich überschreiten, selbst bei Anwendung eines ungesetzmäßig hohen Zuckerwasserzusatzes.

Es ist also durchaus unrichtig, wenn Dr. Baragiola schreibt, daß nach seiner vollen Überzeugung in vielen Moselbetrieben, die nicht eine weitgehende analytische Kontrolle ausüben, sondern die in der Hauptsache der Kostprobe nach verbessern, ganze Partien von Wein unter die gesetzlichen Grenzen sinken, ohne daß Käufer oder Verkäufer es nur ahnen.

In diesem Satze liegt dann doch eine große, durch nichts berechtigte Herabwürdigung der Ware vieler Moselfirmen. Außerdem wird denselben die für ihren Betrieb sehr wichtige Sachkenntnis abgesprochen. Im Gegensatz dazu bin ich überzeugt, daß Firmen, welche keine analytische Kontrolle ausüben, sich sehr wohl bewußt sind, daß ihre Obermoseler Weine nach einer der Verbesserungsbedürftigkeit entsprechenden und in statthaften Grenzen sich bewegenden Verlängerung auch von einwandfreier Beschaffenheit sind.

Im Sinne Dr. Baragiola's wird an der Mosel überhaupt nicht auf Analysenfestigkeit hingearbeitet. Zum Teil beweist das schon die von Dr. Baragiola selbst festgestellte Existenz von Weinhandlungen, welche ohne chemische Kontrolle arbeiten. Durch andere Betriebe gelangt allerdings eine größere Anzahl Gärkellerweine zur chemischen Untersuchung. Dafür liegen aber nicht solche Beweggründe vor, wie sie Dr. Baragiola dem Moselweinhandel unterzuschieben beliebt. Man ersieht das schon daraus, daß Obermoseler Naturweine, wie mir jeder an der Mosel ansässige Fachgenosse zugeben wird, vor ihrer Umgärung verhältnismäßig weniger zur Untersuchung kommen. Der Weinhändler will sich dann nur gegen Betrug beim Einkauf schützen, aber nicht an Hand des Analysenbefundes ausrechnen, wie die Verbesserung vorzunehmen sei. Wollte er dies, so müsste er doch bei weitem häufiger, um nicht zu sagen immer, seine Naturweine untersuchen lassen.

Viel öfter wird vom Chemiker eine Analyse des fertig verbesserten Weines verlangt, aber nicht, um zu erfahren, ob der Wein jetzt auch noch die Analyse hält, sondern der Befund soll dem Weinhändler ein Ausweis sein bei einem ungerechtfertigterweise auf ihn fallenden Verdacht, wenn Fälschungen nach Verkauf des Weines, vielleicht erst in dritter oder vierter Hand, vorgenommen werden. Von diesem Standpunkte aus betrachtet, erscheint die Tätigkeit des Chemikers entschieden nützlich und einwandfrei.

Mit der einfachen Analyse des Obermoseler Naturweins allein wäre aber nach Dr.

Baragiola dem Weinhandel auch noch gar nicht gedient, da sich danach doch nicht berechnen läßt, wie die Extraktreste ausfallen; denn wie schwierig die Sache nämlich sich gestaltet und daß eine weitgehende analytische Kontrolle notwendig ist, erhellt aus seinen folgenden Worten: Entgegen allen theoretischen Berechnungen nahmen die Extraktreste immer ab. Jeder einzelne Gärkeller bestätigt uns dies, und wir rechnen bei jeder Einlage mit diesen Faktoren. Mit anderen Worten: Wir können keine Weine umgären, die nicht schon im Naturzustand bezüglich des Extraktrestes II dem Gesetz genügen, oder die nicht durch vorheriges Entsäuern durch Calciumcarbonat um höchstens 2‰ über die Extraktrestgrenze gebracht werden können.

Obermoseler Weine, die diesen Zahlen nicht genügen, müssen wir verschneiden mit Weinen mit höheren Extraktresten. Darnach richten wir uns beim Einkauf von Weinen anderer Weinbaugebiete. Wir müssen gewissermaßen den Extraktrest bezahlen, um entsäuern zu können.

Diese Behauptung wirkt geradezu verblüffend, und sie ist so absurd, daß auch nicht ein einziger Vertreter des Moselweinhandels sie für denkbar halten wird. Man hat mir für die ausnahmsweise Verwendung von Nichtmoselweinen eine einfache und schöne Erklärung gegeben, bei welcher die Chemie allerdings ausgeschaltet ist, nämlich: „Kommt es einmal vor, daß ein Obermoseler Wein trotz rationeller Verbesserung geschmacklich zu sauer bleibt, um eine konsumfähige Ware zu sein, so muß er verschnitten werden mit einem nur schwach saueren, billigen Wein. Hierfür ist nun häufig ein aus anderen Weinbaugebieten stammender Wein am geeignetsten. Durch dieses Verfahren umgeht man die unvorteilhafte Entsäuerung mit Calciumcarbonat und trägt dem Geschmacke des Publikums Rechnung."

Wie bereits erwähnt, ist die chemische Kontrolle den Gärkellerweinen nützlich und einwandfrei, wenn sie zum Schutze gegen unehrliches Geschäftsgebahren im Weinhandel ausgeübt wird. Wer allerdings erst damit anfängt, bei jeder Gärkellereinlage auszurechnen, wie weit er mit der Verzuckerung gehen kann und wieviel extraktreicherer Wein aus anderem Weinbaugebiet zuzusetzen ist, damit der fertige Wein auch sicher analysenfest wird, der läuft Gefahr, es eines Tages mit Dr. Baragiola beklagen zu müssen, daß hier das Gesetz dem Chemiker eine zu maßgebende Rolle eingeräumt hat, wie man selbst als Chemiker offen gestehen muß.

Doch soweit ist man an der Mosel noch nicht. Ich glaube auch nicht, daß die Großkellerei, in welcher Dr. Baragiola seine Versuche und Beobachtungen angestellt hat, die Veröffentlichung der gefundenen Ergebnisse gestattet haben würde, wenn sie diese vorher einer genauen Prüfung und einem Vergleich mit ihren früheren Erfahrungen unterzogen hätte. Sie mußte dann sofort erkennen, daß die Veröffentlichung lediglich dazu angetan ist, im Leserkreise und im größeren Publikum falsche Anschauungen über den Wert der Umgärungsarbeiten und das Verfahren bei denselben hervorzurufen.

Diese Firma hat doch auch früher, bis vor 2 Jahren, ohne Dr. Baragiola gearbeitet, und sich dabei eines sehr guten Rufes erfreut. Noch vor kurzem hat zudem ihr Chef als Sachverständiger in einem Weinprozeß mit voller Berechtigung sich dahin geäußert, daß er die Anstellung eines Chemikers zur Herstellung analysenfester Weine für einen Skandal halte und daß er von seinem Chemiker nur die Züchtung von Reinhefen sowie die Untersuchung von eingekauften Weinen, welche zweifelhaft erscheinen, als Vorsichtsmaßregel verlange.

Das ist eine Erklärung, die sehr wohl in Einklang zu bringen ist mit meiner Ansicht über die Nützlichkeit einer analytischen Kontrolle der Umgärungsarbeit, nicht aber so sehr mit der von Dr. Baragiola vertretenen Ansicht, daß die Kontrolle eine Notwendigkeit sei.

Gehen wir nun zu den Einzelheiten des besonders über Extraktreste Geschriebenen über, so fällt auf, daß in einem von Dr. Baragiola ausführlich erläuterten Beispiel der unvergorene Wein noch einen Extraktrest II von 1,07 besitzt. Da der Extraktrest II nur 1,0 zu betragen braucht, ist das Beispiel schlecht gewählt zum Beweis eines Übelstandes. Für einen Betrieb mit weitgehender analytischer Kontrolle lag ein sehr einfacher Fall vor; Anwendung

von etwas weniger Zuckerlösung, Entsäuerung oder leichter Verschnitt mit extraktreicherem Wein bringen hier den Extraktrest II weit aus der gefürchteten Nähe der Grenze.

Aber auch die vielen nur nach der Kostprobe verbessernden Betriebe gehen auf ihre Art völlig sicher. Ich behaupte mit größter Bestimmtheit, daß Dr. Baragiola sich bezüglich der Extraktvermehrung, die nach seinen Beobachtungen nur eine schwache ist, im angeführten Falle nur 0,06 % und im allgemeinen nie über 0,1 % betragen soll, gründlich geirrt hat. Abgesehen davon, daß die Säureabnahme bei der Umgärung eine größere ist, beträgt auch die Extraktvermehrung infolge Glycerinbildung mehr, als Dr. Baragiola angibt. Damit, daß sie sicher doppelt so hoch ist, schwinden aber jegliche Bedenken wegen zu niedrigen Extraktrestes II.

Aus allen mir bis jetzt vorgekommenen Fällen läßt sich unter Zugrundelegen eines Verbesserungsverhältnisses von 20 % Zuckerlösung zu 80 % Obermoseler Naturwein eine stärkere Extraktvermehrung herausrechnen, die im geringsten Falle 0,114 % beträgt. Diejenigen Fälle aber, bei denen mir das Verbesserungsverhältnis genau bekannt ist, sprechen dafür, daß ich bei der Annahme von 20 % Zuckerlösung nicht zu hoch gegriffen habe.

Dr. Baragiola mag nun die Stichhaltigkeit meiner Beweisführung mit allen ihm zu Gebote stehenden Mitteln zu entkräften versuchen. Ich werde ihm dankbar sein für jede Aufklärung, die er mir an Hand von Angaben aus der Praxis und von wissenschaftlichen Arbeiten über den strittigen Punkt geben kann. Nur möge er mich verschonen mit einem Hinweis auf die von ihm persönlich gefundenen Ergebnisse, da seine Extraktbestimmungen, wie ich selbst mit angesehen habe, noch nicht einmal unter Verwendung eines richtigen Weintrockenschrankes vorgenommen wurden. Es ist aber allgemein bekannt, daß ein gewöhnlicher, weiträumiger Wassertrockenschrank nicht die gleichen Ergebnisse liefert, wie ein vorschriftmäßiger Weintrockenschrank, sonst hätte sich die Einführung des letzteren durch die Weinstatistik-Kommission doch als höchst überflüssig erwiesen.

Die allgemeine Giltigkeit dieser Ergebnisse des Wassertrockenschrankes darf Dr. Baragiola also nicht beanspruchen, und er hat Unrecht, wenn er auf Grund dieser höchst zweifelhaften Befunde die gesetzlichen Bestimmungen über die Extraktreste bemängelt.

Wenn ferner Dr. Baragiola, wohl um seinen Ausführungen mehr Gewicht zu verleihen, in der Einleitung seiner Schrift darauf hinweist, daß seine Beobachtungen in dem wohl größten Betriebe dieser Art im Moselgebiete gemacht worden sind, so irrt er sich, wenigstens was Umgärungsbetriebe anbelangt. Um solche handelt es sich hier aber gerade, und von ihnen gibt es an der Mosel mehrere andere, viel großzügiger angelegte, die ohne eigenen Chemiker, also auch nicht im Sinne Dr. Baragiola's mit weitgehender analytischer Kontrolle arbeiten. Von seiten dieser Firmen werden aber nie Klagen laut über zu geringe Extraktreste bei reell verbesserten Obermoseler Weinen.

Und wenn ferner Dr. Baragiola schreibt: Das Material, auf welches sich unsere Beobachtungen erstrecken, umfaßt, um die allgemeine Giltigkeit dieser Ergebnisse zu beweisen, die gesamte Gärkellerarbeit zweier Jahre, so kann ich dem entgegenhalten, daß er bei Herausgabe seiner Analysenergebnisse erst ein Jahr in der Trabener Weinkellerei beschäftigt war. Dr. Baragiola muß demnach in seinen Berechnungen die Angaben seiner Firma über frühere Analysen und über das Verbesserungsverhältnis längst verkaufter Weine mit hineingezogen haben. Bei einem solchen Verfahren laufen aber gar zu leicht Irrtümer unter, sodaß man aus ihm eigentlich keine allgemeine Giltigkeit herleiten sollte.

Daß ein Jahr Beschäftigung in der Weinchemie und im Gärkellerbetriebe aber zu kurz ist, um genaue Versuche in maßgebender Weise zum Abschluß zu bringen, hat Dr. Baragiola selbst erfahren. Er schreibt nämlich:

Versuche durch sogenannte stark glycerinbildende Hefenrassen bei der Umgärung eine irgendwie merkliche Extraktvermehrung zu erzielen, schlugen gänzlich fehl (S. 138).

Anschließend an seine Klagen über die Unzulänglichkeit der Gesetzesbestimmungen hinsichtlich der Extraktreste schreibt Dr. Baragiola: An der Mosel wird dieser Miß-

stand besonders durch die Eigenart der Kellerbehandlung verschärft, denn diese Kellerbehandlung arbeitet unbewußt geradezu systematisch auf eine geringe Ausnutzung der Extrakt- und Mineralstoffe der Maische und des Trubs hin. Da zunächst nur die Rede von der Umgärung fertiger Obermoseler Naturweine ist, kommt eine Nichtausnutzung der Maische hier gar nicht in Betracht. Daß aber andererseits Dr. Baragiola die übliche Verwendung des sog. Bautelweines, d. i. volle Ausnutzung des Trubs auf Extrakt- und Mineralstoffe übersehen hat, zeigt, daß sein Urteil über den Gärkellerbetrieb etwas voreilig gefällt wurde.

Einen großen Teil seiner Arbeit widmet Dr, Baragiola dem bei 1904-er Moselweinen beobachteten Aschenmangel. Das Vorkommen eines solchen kann nicht bestritten werden. — Verfasser dieses hat für mehrere große Moselweinfirmen einen Teil ihres Bestandes an 1904-er verbesserten Winzerweinen auf Aschengehalt untersucht. Trotzdem nun diese Weine ausnahmslos sonst in jeder Beziehung gut und einwandfrei waren, blieben immerhin von 736 Weinen 56 = 7,88% unter der Mineralstoffgrenze. Ohne Anspruch auf Allgemeingiltigkeit dieses von mir gefundenen Prozentsatzes zu machen, glaube ich doch annehmen zu dürfen, daß er ein annäherndes Bild über die Ausdehnung des Aschenmangels gibt.

Dr. Baragiola verfügt aber über ein ganz anderes, gewaltiges Zahlenmaterial.

Außer bei 7 selbstgekelterten und verbesserten Weinen findet er ähnliche Verhältnisse, nämlich Aschengehalte, die mit dem Weingesetz gar nicht in Einklang zu bringen waren, noch bei etwa 400 weiteren Analysen. Er muß also, vorausgesetzt, daß das von mir gefundene Verhältnis auch auf die von ihm untersuchten Weine zutrifft, im ganzen bei 5160 Weinen die Asche bestimmt haben. Um diese Arbeit aber in kaum einem Jahre zu bewältigen, muß Dr. Baragiola in einem geradezu rasenden Tempo gearbeitet haben, welches sicher nicht der Genauigkeit und damit der allgemeinen Gültigkeit seiner Analysenergebnisse zugute kam.

Er hat ferner Weine nur für seine eigene Firma untersucht. Stimmen seine Angaben, dann hat diese Firma entweder etwa 400 Weine mit zu geringem Aschegehalt eingekauft, oder sie muß eine annähernd ebenso große Anzahl von Weinen den betreffenden Winzern als wegen Aschenmangels unverwendbare Ware zur Verfügung gestellt haben. Beides ist unwahrscheinlich. Die schon oben S. 408 erwähnte Vorsicht dieser Firma schließt das erstere aus. Andererseits sind mir nur etwa 3 Fälle bekannt, in denen diese Firma annähernd 15 Fuder Wein zurückwies mit der Begründung, daß die Weine die gesetzliche Aschengrenze nicht erreichten.

Ich gehe noch weiter:

Die Herren Dr. Baragiola und Dr. Castendyck in Traben-Trarbach haben, wie das auch aus Seite 140 dieser Zeitschrift ersichtlich ist, seiner Zeit gegenseitig ihre Beobachtungen über den Aschengehalt der 1904-er Moselweine ausgetauscht, und dabei bemerkenswerte Fälle von verschiedenem Aschengehalt in einem und demselben Fasse usw. in einer noch später zu erwähnenden Arbeit schriftlich niedergelegt. Diese Arbeit wurde nicht veröffentlicht, sondern nur einem kleinen Leserkreise zugänglich gemacht. Nach derselben sowohl, wie auch besonders nach der mir von Dr. Castendyck gegebenen Auskunft sind aber Dr. Baragiola herzlich wenig 1904-er Weine mit zu niedrigem Mineralstoffgehalt in die Hände gekommen. Seine Firma dürfte also in dieser Hinsicht noch besonders gut abgeschnitten haben.

Die Aschengehalte der Obermoseler Naturweine liegen im allgemeinen recht hoch, besonders in schlechten Jahrgängen. In guten Jahrgängen können sie allerdings bis nahe an die Grenze heruntergehen[1]). Es kann dann auch der Fall eintreten, daß, wie Dr. Baragiola S. 137 schreibt, ein Obermoseler nicht mehr wie 150 Liter Zuckerlösung verträgt, ohne unter die Aschengrenze zu sinken. Wie aus den angegebenen Statistiken ersichtlich ist, sind solche guten Jahrgänge aber gar nicht oder nur wenig verbesserungsbedürftig. Diejenigen Moselbetriebe, die nur nach der Kostprobe verbessern, und dabei völlig reell handeln, werden mit

[1]) Vergl. die Statistik der Obermoseler Weine von Dr. J. Weiwers, diese Zeitschrift 1905, 9, 661, u. 1906, 12, 416.

solchen Weinen keine bösen Erfahrungen machen, um so weniger, als bei den allgemein üblichen grossen Verschnitten von Obermoseler Weinen der geringe Aschengehalt eines Fuders durch den höheren Gehalt der vielen anderen aufgehoben wird. Warum Dr. Baragiola dieses eine rätselhafte Fuder 1904-er Obermoseler Naturwein, das stark sauer, extraktreich und dennoch aschenarm war, für sich allein umgären ließ, ist unverständlich.

Seinen weiteren Mitteilungen über die Mineralstoffe verleiht Dr. Baragiola wieder den nötigen Nachdruck durch den Hinweis darauf, daß alle Fälle ihm persönlich vorgekommen sind. Er schreibt: „Nun kam mir folgender Fall vor", oder gar „Dann ganz extreme Fälle, die mir selbst, ganz offen gestanden, unglaublich erschienen wären, wenn ich nicht selbst die Proben entnommen und alles doppelt analysiert hätte".

Es sind aber fast alle, besonders die interessanten oder gar ganz extremen ihm selbst vorgekommenen Fälle, den analytischen Beobachtungen von Dr. Castendyck-Trarbach entnommen. Dr. Castendyck hatte seiner Zeit bereitwillig die betreffenden Analysenergebnisse Dr. Baragiola zur Verfügung gestellt, was aber sicher nicht geschehen wäre, wenn er geahnt hätte, daß die Originalzahlen später in stark verbesserter und vermehrter Auflage und zweckentsprechender geordnet, im Druck erscheinen würden.

Die von Dr. Baragiola angeführten Zahlen lauten:

1.	0,134		0,140	0,149		0,157
2.	0,132		0,141	0,154		0,160
3.	0,126		0,129	0,134		0,139
4.	0,127		0,132	0,139		0,141
5.		0,120	0,135		0,156	
6.		0,122	0,131		0,169	

Die von Dr. Castendyck angegebenen Zahlen lauteten:

1.	0,134*)		?	0,149***)		0,168**)
2.	0,132*)		?	0,154***)		0,175**)
3.	0,126*)		?	0,140***)		0,159**)
4.	?		?	?		?
5.		0,120*)	0,142***)		0,156**)	
6.		0,122*)	0,135***)		0,146**)	

*) An der Oberfläche entnommene Probe eines noch nicht ganz vergorenen Weines.

**) Am Faßboden entnommene Probe eines noch nicht ganz vergorenen Weines.

***) Nach vollkommener Vergärung entnommene Durchschnittsprobe.

Die Möglichkeit, daß ein noch nicht völlig vergorener Wein in einem und demselben Fasse eine verschiedene Zusammensetzung zeigt, muß zugegeben werden. Was aber Dr. Baragiola über die ungleiche Zusammensetzung des Weines in verschiedenen Faßtiefen sich zusammengeschrieben hat, stimmt dann doch außerordentlich schlecht mit den Beobachtungen überein, welche Herr Professor Dr. Meißner, Direktor der Kgl. Württembergischen Weinbauversuchsanstalt zu Weinsberg, in der Wochenschrift „Weinbau und Weinhandel" (1905, **23**, 490) niedergelegt hat und wonach der Wein in allen Teilen der Fässer die gleiche Zusammensetzung besitzt. Außerdem ist im letzten Berichte des Herrn Professor Dr. Kulisch über die Tätigkeit der Versuchsstation Colmar i. Els. für 1904—1906, Seite 68 zu lesen: „Die chemische Zusammensetzung des über der Hefe liegenden Weines ist daher, namentlich bezüglich der Extrakt- und Mineralstoffe, eine wesentlich andere als die der Hauptmenge des Weines, welche bis herab zu etwa 30 cm über der Hefe in allen Höhen des Fasses sich als gleichartig erweist."

Wie anders lauten doch die von Dr. Baragiola über denselben Gegenstand gemachten Angaben, insbesondere seine Seite 140 berichteten Ergebnisse der Untersuchung eines völlig vergorenen Weines, eines Halbstückes 1904-er Räuschling-Sternenhalder, und der 35 500 Liter völlig vergorenen Obermoseler Weines. Diese Resultate stehen in grellstem Widerspruch zu den Ge-

setzen der Diffusion. Das muß mir selbst Dr. Baragiola zugeben, umsomehr, als er nach eigener Angabe (S. 187 dieser Zeitschrift) Physikochemiker ist.

Von einigen durchaus erfahrenen Praktikern werde ich darauf aufmerksam gemacht, daß ihnen in der Schrift von Dr. Baragiola folgende Auslassung am unbegreiflichsten vorkäme: „Hierzu noch ein rein praktisches Beispiel: Von einem und demselben Fuderfasse konnte die zweite auf Flaschen gefüllte Hälfte, der Kostprobe nach, nicht zu demselben Preise verkauft werden, wie die gleichzeitig abgefüllte erste Hälfte".

Die 35 500 Liter Obermoseler ließ man aus einem großen Holzfasse von unten ausfließen. Dr. Baragiola entnahm am Ausfluß stündlich Proben zur Analyse; diese ergaben:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Extrakt . . .	2,26	2,19	2,04	2,01	2,01	—	2,01	—	—	2,0 g	in 100 ccm
Gesamtsäure .	1,33	1,18	1,10	1,08	1,06	1,07	1,08	1,09	1,10	1,10	1,10
Extraktrest II .	0,93	1,01	0,94	0,93	0,95	—	0,93	—	—	—	0,90[1]

Aus den von mir selbst hinzugefügten Zahlen für den Extraktrest II ersieht man, daß die zweite Probe sich ganz erheblich von den übrigen unterscheidet. Wie die anderen Extraktreste zeigen, ist das Verhältnis von Extrakt zu Säure sonst überall gleich. Dieser Umstand mußte doch schon Dr. Baragiola auf die Vermutung bringen, daß hier etwas nicht in Ordnung war, daß also ein Analysen- oder Extrakttrockenschrankfehler vorlag.

Aus den „Chemischen Untersuchungen an Moselweinen" läßt sich unschwer erkennen, daß Dr. Baragiola die Abschaffung der Grenzzahlen für die Extraktreste erstrebt. Es mutet daher wie bittere Ironie an, daß sich die Berechtigung dieser Zahlen, zumal für Naturweine von der Obermosel, nicht besser wie gerade durch seine eigenen, zuletzt angeführten Zahlen illustrieren läßt. Zum Beweise hierfür berufe ich mich auf die seit einigen Jahren von Herrn Dr. J. Weiwers regelmäßig veröffentlichten, sehr genauen statistischen Berichte über Weine, welche als garantiert naturrein von der Großherzoglichen Weinbaukommission dem Staatslaboratorium zu Luxemburg zur Untersuchung eingeliefert wurden. Aus diesen Berichten ist ersichtlich, daß in guten Jahrgängen die Obermoseler Weine ausnahmslos den Extraktresten genügen. Die Extraktreste liegen dann sogar bedeutend über der Grenze, z. B. 1904. In schlechten Jahrgängen, wie 1903, bleibt in vereinzelten Fällen (bei etwa 5 % der untersuchten Fälle) der eine oder andere Extraktrest unter der Grenze, was aber bedeutungslos ist, da die relativ hohen Extrakt- und Säurezahlen dieser Weine eine Täuschung des Begutachters völlig ausschließen. Als ausgeschlossen ist es zu betrachten, daß 35,5 Fuder auf einmal so auffallend tief, wie hier (bis 0,90) unter die Grenze sinken.

Im vorliegenden Falle sind nun für einen 1902-er oder gar 1903-er Wein der Extrakt und die Säure als sonderbar niedrige zu bezeichnen im Verhältnis zu dem äußerst geringen Extraktrest II. Andererseits ist das Vorkommen eines solch geringen Extraktrestes II in guten Jahrgängen wie 1904 oder 1905 nie zu beobachten, nicht einmal in vereinzelten Fällen, geschweige denn bei 35500 Liter auf einmal.

Dr. Baragiola hätte der ganzen Sachlage nach gut getan, seinem Chef zu empfehlen, er möge diesen Naturwein einmal durch einen Chemiker untersuchen lassen. Es hätte sich dann wahrscheinlich eine stattgefundene Taufe des Weines, oder die Unzulänglichkeit des Dr. Baragiola'schen Extrakttrockenschrankes herausgestellt. In beiden Fällen wäre wohl die Niederschrift der „interessanten Analysenergebnisse" unterblieben.

Ich komme nunmehr zum Schlusse:

Durch meine Ausführungen glaube ich sowohl der Theorie wie auch der Praxis im Weinfache einen kleinen Dienst erwiesen zu haben. Der Theorie zunächst, indem ich zur Klärung zweier wesentlichen Fragen etwas beizutragen mich bemühte.

---

[1]) Da es sich um völlig vergorene Obermoseler Weine handelt, ist ein Abzug von Zucker, der im übrigen nur zu gunsten meiner Schlußfolgerungen sprechen würde, nicht erforderlich.

Die Frage, ob Naturweine, welche bezüglich ihrer Extraktreste nahe an der gesetzlichen Grenze, oder sogar unter derselben liegen, einer Verbesserung zugänglich sind, ist entschieden zu bejahen. Was die Zusammensetzung des Weines an verschiedenen Stellen ein und desselben Fasses anbelangt, so ist dieselbe überall gleich, sofern der Wein völlig vergoren ist.

Etwas mehr Bedeutung werden meine Ausführungen für die Praxis haben.

Bei nur oberflächlicher Betrachtung der „Chemischen Untersuchungen an Moselweinen“ erscheint es, als ob dieselben in jeder Beziehung die Interessen des Moselweinhandels vertreten sollten. Das ist aber in keiner Weise zutreffend.

Sowohl in ihren Einzelheiten wie auch als Ganzes an sich ist die Veröffentlichung Dr. Baragiola's dazu angetan, dem Ansehen des Moselweinhandels Abbruch zu tun.

Zunächst ist die unrichtige Auffassung und Darstellung der Umgärungsarbeit und ihrer analytischen Kontrolle geeignet, Mißtrauen gegen den Moselweinhandel zu erwecken. Dasselbe geschieht durch die allzu eifrige Befürwortung oder Verteidigung des Verschneidens kleiner Moselweine mit Weinen aus anderen Weinbaugebieten. Zum mindesten haben doch Moselfirmen, welche dieses Verfahren nicht anwenden, Anspruch und Interesse daran, daß man es auch nicht als allgemein üblich hinstellt.

Am Bedenklichsten ist es jedoch, wenn Dr. Baragiola durch seine Schrift Stimmung macht für ein Verwerfen der Extraktrestgrenzzahlen.

Das Bestehen dieser Zahlen ist bis jetzt an der Mosel noch nicht als ein Übelstand empfunden worden. Sogar hat die Luxemburg'sche Regierung kein Bedenken getragen, die Grenzwerte für Extraktreste in ihr Weingesetz zu übernehmen, da sie mit Recht davon überzeugt war, daß dieselben zu keiner Unsicherheit in der Beurteilung der Obermoselweine führen können. Wohl aber geben die Extraktrestzahlen dem Chemiker einen vorzüglichen Anhaltspunkt zum Erkennen einer Überstreckung beim Weine. Fallen diese Grenzzahlen, und wird dadurch der Nachweis einer ungesetzmäßigen Verlängerung und besonders eines damit verbundenen Säurezusatzes erschwert, so fordert das geradezu zu einer Fälschung der vielbegehrten kleinen Moselweine heraus. Der Schaden trifft aber den reellen Handel und besonders den ehrlichen Winzerstand an der Mosel.

Aber auch die Dr. Baragiola'sche Veröffentlichung an sich ist geeignet, den Moselweinhandel in ein schiefes Licht zu bringen.

Der Einführung eines allgemein befriedigenden Weingesetzes stehen leider eine Menge von Meinungsverschiedenheiten hindernd im Wege. In Praktiker- und Wissenschaftler-Kreisen ist man unausgesetzt bemüht, eine Klärung in den strittigen Fragen herbeizuführen, und zwar vornehmlich durch gegenseitiges offenes Sichaussprechen. So, wie Dr. Baragiola aber, wohl zum ersten Male von seiten der Praxis einen genauen Einblick in den Betrieb einer größeren Kellerei offen gewährt, wird nur noch mehr Verwirrung herbeigeführt.

Des weiteren liegt, wie ich einleitend schon bemerkt habe, leider die Möglichkeit vor, daß das engere Verhältnis, in dem Dr. Baragiola nunmehr zum Moselweinhandel steht, der Ansicht Verbreitung schafft, daß seine Art und Weise, das Heil zu suchen, das die Praxis von einem Weingesetz verlangen kann, auch die freudige Anerkennung und volle Unterstützung des gesamten Moselweinhandels fände, daß dieser, mit anderen Worten in gleicher Weise sein Vorwärtskommen zu bewirken suche.

Wenn meine Ausführungen dieser Ansicht erfolgreich entgegenwirken, haben sie ihren hauptsächlichsten Zweck erfüllt.

Referate.

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchungsmethoden.

R. Combes: Über eine neue Gruppe von Reaktionen des Lignins und der ligninhaltigen Membranen. (Bull. Scienc. Pharm. 1906, **13**, 293—296.) — Die Schnitte durch die zu untersuchenden Pflanzen werden zunächst $^1/_4$ Stunde mit Natriumhypochlorit (Eau de Javelle) behandelt, um den Inhalt der Zellen zu zerstören, darauf mit gewöhnlichem und destilliertem Wasser gewaschen. Sodann werden sie in eine Bleiessiglösung gebracht und dort 12—14 Stunden belassen, wobei die Zellmembranen von einer Bleiverbindung durchdrungen werden, was in die Erscheinung tritt, wenn man Jodjodkalium zufügt. Die betreffenden Zellen überziehen sich dann mit gelbem Bleijodid. Die mit Bleiessig behandelten Schnitte wurden dann 10—15 Minuten in Schwefelwasserstoffwasser gelegt, wobei schwarzes Bleisulfid entsteht, das zum Teil haften bleibt, zum Teil durch das Waschen mit destilliertem Wasser entfernt wird. Gibt man nun auf die so vorbehandelten Schnitte einen Tropfen konz. Schwefelsäure, so entsteht sofort an den ligninhaltigen Stellen eine prächtige Rotfärbung, ähnlich der, die man mit Phloroglucin und Salzsäure erhält. Nach und nach verschwindet die Färbung. Die Reaktion tritt nur an den Lignin und nicht an den Kutin und Suberin enthaltenden Stellen ein. Ebenso wie die Reaktion mit Phloroglucin und Salzsäure tritt diese Reaktion nur dann ein, wenn das Lignin durch das Oxydationsmittel nicht verändert ist. Verf. glaubt, daß durch die Bleiessigbehandlung der von Czapek vermutete Hadromalcelluloseester zersetzt wird unter Bildung einer unlöslichen Hadromalbleiverbindung. Die Reaktion tritt in derselben Weise ein, wenn man statt Bleiessig neutrales Bleiacetat verwendet. Mit Bleinitrat wird eine ähnliche Reaktion erhalten. *J. Tillmans.*

F. Tobler: Über die Brauchbarkeit von Mangin's Rutheniumrot als Reagens für Pektinstoffe. (Zeitschr. wissensch. Mikroskop. 1906, **23**, 182 bis 186.) — Für das von Mangin als Mittel zur Färbung der Pektinstoffe empfohlene Rutheniumrot (ammoniakalisches Rutheniumsesquichlorid) hat Verf. nachgewiesen, daß die Färbung auch eintritt mit Glykogen und Isolichenin. Die Verwertung des Rutheniumrots als Reagens für Pektinstoffe ist daher nicht einwandsfrei. *G. Sonntag.*

E. Smith und **D. Swingle:** Der Einfluß des Gefrierens auf Bakterien. (Zentrbl. Bakteriol. I. Abt., Ref. 1905/6, **37**, 357—359.) — Die Versuche werden mit 24- bis 48-stündigen β-Peptonbouillonkulturen angestellt, die in flüssige Luft oder in Kältemischungen gebracht werden. Es ergab sich, daß mit Salz-Eismischung dieselben Resultate erzielt werden, wie mit flüssiger Luft. Der kritische Punkt scheint etwa bei 0° zu liegen. Bakterien, die diese Temperatur ertragen, halten auch erheblich niedrigere aus. Einige Individuen jeder Kultur sind imstande, Temperaturen bis —190° zu ertragen. Wiederholtes Auftauen und Gefrieren drücken die Keimzahl stufenweise herab. Verf. meint, daß man die besonders widerstandsfähigen Keime vielleicht als Arthrosporen auffassen könne. Endosporen werden durch Gefrieren nicht geschädigt. Die verschiedenen Bakterienarten (es wurden etwa ein Dutzend geprüft), verhalten sich gegen das Gefrieren sehr verschieden. *A. Spieckermann.*

H. Micheels und **P. De Heen:** Über das destillierte Wasser und die wässerigen Kulturen. (Bull. Acad. Roy. Belgique 1905, 263—71; Chem. Zentrbl. 1905, II, 906—907.) — Keimlinge bildeten in Wasser, das aus verzinnten Kupferblasen destilliert war, 1 cm lange Wurzeln, in solchem, das aus nicht verzinnten Kupferblasen destilliert war, fast keine Wurzeln. Auch nach dem Destillieren aus Platingefäßen verlor das letztere Wasser seine giftigen Wirkungen nicht ganz. Um die Wirkung der Metalle auf die Keimung zu studieren, wurden Keimlinge in

Wasser gezogen, durch das Funken eines Stromes von 110 Volt zwischen entsprechenden Metallelektroden gesprungen waren. Die Länge der Wurzeln betrug in Zinnlösung 20 cm, Aluminiumlösung 2 cm., Zinklösung 5 cm, Kupferlösung 0,4 cm, Eisenlösung 2,5 cm. In Wässern, die aus Glasgefäßen destilliert wurden, traten keine Unterschiede an den Keimlingen hervor. *A. Spieckermann.*

Reiser: Aufsatz für Bakterienfilter bei kleinen Flüssigkeitsmengen. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 686.) — Die Filtration wird bei kleinen Flüssigkeitsmengen dadurch verzögert, daß ein Teil der Kerze in die Luft ragt und durch diesen Luft gesaugt wird. Verf. setzt über die Kerze ein fast anschließendes Röhrchen mit Glasansatz und Gummischlauch, sodaß nur ein kapillarer Zwischenraum bleibt. Man saugt diesen durch den Schlauch voll und schließt dann letzteren mit einem Quetschhahn. Der untere Rand des Übersatzes trägt einen Bürstenkranz, der beim Heben und Senken die Kerze von Bakterienschlamm reinigt. *A. Spieckermann.*

J. Golding: Eine neue Kulturenflasche. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 677—678.) — Es handelt sich um flache Flaschen mit weitem Halse, sodaß man bequem an die auf den Gelatineplatten gewachsenen Kolonien heran kann. Die Flaschen sollen sich auch zur Kultur von Anaeroben unter Verwendung von alkalischer Pyrogallussäure eignen. *A. Spieckermann.*

Marco Almagià: Einfluß des Nährbodens auf die Morphologie der Kolonien und auf die Agglutinabilität von Bakterien. (Arch. Hyg. 1906, **59**, 159—173.) — Verf. hat von Reinkulturen des Shiga'schen Dysenteriebazillus auf Platten von stärker erhitzter Gelatine zwei Typen von Kolonien erhalten, die er einerseits auf die Veränderungen der Gelatine beim Kochen, andererseits auf biologische Eigentümlichkeit einzelner Bakterien zurückführt. Auch im Agglutinationsvermögen unterschieden sich die Bakterien der beiden Kolonietypen. *A. Spieckermann.*

Ar. Cache: Herstellung von Nähragar. (Zentrbl. Bakteriol. I. Abt., Ref. 1905/6, **37**, 47—48). — 15 g Agar werden mit 150 ccm Wasser in einem 1 l-Kolben geschüttelt, zum Sieden gebracht, 15—20 Minuten im Autoklaven auf 120° erhitzt und darnach mit soviel Wasser versetzt, wie verdunstet war. Die Filtration geschieht durch ein Diakonoff'sches Filter, dessen Porzellanplatte mit Watte umwickelt ist und auf der ein innerer Zylinder steht, aus dessen unterem Rande Stücke herausgebrochen sind. Der Trichter wird durch einen Kautschukstopfen in einer Filtrierflasche befestigt, deren seitlicher Ansatz mit einem Ventil versehen ist, das die Luft nur von innen nach außen treten läßt. Der Agar wird auf das Filter gebracht und der ganze Apparat wird im Autoklaven auf 125° erhitzt und nach dem Herausnehmen filtriert der Agar durch den äußeren Druck in den Kolben. Zum Gebrauch wird dieser konzentrierte Agar mit der nötigen Menge Bouillon usw. versetzt. *A. Spieckermann.*

F. J. Bell: Einfaches Verfahren, um Agar zu filtrieren. (Proceed. of the New-York pathol. Soc. 1905, **6**, No. 8; Zentrbl. Bakteriol. I. Abt., Ref. 1905/6, **37**, 757.) — Die Filtration erfolgt durch ein zylindrisches Gefäß, dessen Wandungen vielfach durchbrochen und mit einem Filtrierpapierhut überzogen sind. Das Gefäß steht in einem Schutzzylinder, dessen unteres freies Ende mit Gaze und etwas Baumwolle abgeschlossen ist. Das Ganze wird in den kochenden Agar gesetzt und dieser mittels einer Wasserstrahlpumpe durch das zylindrische Gefäß in eine Filtrierflasche gesaugt. *A. Spieckermann.*

Y. Uyeda: Ein neuer Nährboden für Bakterienkulturen. (Bullet. of the Imp. Centr. Agric. Experim Stat. Japan, **1**, 59—68; Chem. Zentrbl. 1906, I, 1757.) — Das Mannan aus der Wurzel der Konyakupflanze, das in Form von Gallerttafeln als Nahrung dient, wurde zu Strich- und Stichkulturen benutzt. *A. Spieckermann.*

Ar. Cache: Kultur anaerober Bakterien. (Zentralbl. Bakteriol. I., Abt., Ref. 1905/6, **37**, 49—52.) — Verf. verwendet dickwandige Röhren von 1,5—3 mm Durchmesser, die mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen werden. Durch die eine Bohrung führt ein dicht unter dem Stopfen abgeschnittenes gebogenes Rohr, das kurz vor dem äußeren Ende etwas verengt ist. Durch die zweite Öffnung geht ein dicht unter dem Stopfen und etwa 1 cm über ihm abgeschnittenes Rohr, in dem mittels eines Kautschukschlauches ein fast bis auf den Boden reichendes oben etwa 2 cm herausragendes und dort erweitertes Kapillarrohr befestigt ist, dessen unteres Ende zugeschmolzen ist. Das Röhrchen wird mit dem Nährboden beschickt, sterilisiert, dann über der Flamme bis zur Dampfentwickelung aus dem gebogenen Rohr erhitzt. Darauf schmilzt man dieses zu. Die Impfung geschieht nach dem Erkalten mittels des Kapillarrohrs, indem man dieses so weit hineindrückt, daß die Spitze abbricht. *A. Spieckermann.*

Lothar Dreyer: Ein einfaches Verfahren, Material gleichzeitig auf aerobe und anaerobe Bakterien zu untersuchen. (Hyg. Rundschau 1906, **16**, 1186—1187.) — Das Material wird auf schräg erstarrten Agar verstrichen und dann wird das Röhrchen zur Hälfte der erstarrten Schicht mit flüssigem, genügend gekühltem Agar gefüllt. Die Aerobier entwickeln sich dann auf dem oberen Teil der schrägen Schicht, die Anaerobier auf dem unteren überschichteten. *A. Spieckermann.*

A. Winslow: Verfahren zur direkten mikroskopischen Zählung von Bakterien. (Zentralbl., Bakteriol. I., Abt., Ref. 1905/6, **37**, 366—367.) — $^1/_{20}$ ccm der zu prüfenden Flüssigkeit wird auf ein sorgfältig gereinigtes Deckglas von bekanntem Durchmesser gebracht, getrocknet, fixiert und mit Karbolfuchsin gefärbt. Die Bakterien werden in 10 Quadratfeldern von 0,1 mm Seitenlänge gezählt; die Gesamtsumme wird durch entsprechende Multiplikation gefunden. *A. Spieckermann.*

Berghaus: Die Säuerung des Nährbodens durch Bakterien und ihr Nachweis mittels Harnsäure. (Hyg. Rundschau 1906, **16**, 573—577.) — Zum Nachweis der Säurebildung auf festen Nährböden verwendet Verf. das harnsaure Lithium, aus dem sich die Harnsäure in charakteristischer Wetzsteinform ausscheidet. Das Lithiumsalz wird durch Erwärmen von 0,37 g Lithiumkarbonat und 1,68 g reiner Harnsäure in 100 ccm Wasser auf 30° dargestellt. Die mehrfach filtrierte Lösung wird den Nährböden zugesetzt. Der Nährboden wird in folgender Weise hergestellt. Zu 75 ccm des gewöhnlichen alkalischen Fleischwasseragars, der 2% Agar und 1% Glykose enthält, werden 15 ccm der Lösung des harnsauren Lithiums und 10 ccm Wasser gegeben. Die stark alkalische Reaktion wird durch Zusatz von 1 ccm N-Schwefelsäure auf 100 ccm Agar vermindert. Coli- und Milchsäurebakterien erzeugten schon nach 15-stündigem Wachstum in der Umgebung der Kolonien makroskopische Krystallkonglomerate. In 3%-igem Agar trat die Krystallbildung gar nicht oder sehr langsam ein. *A. Spieckermann.*

Ar. Cache: Apparat zur Auffangung von Gärungsgasen. (Zentralbl. Bakteriol. I, Abt., Ref. 1905/6, **37**, 48.) — Verf. stellt in die Röhren mit Zuckerbouillon kleine Röhrchen umgekehrt hinein, entfernt durch Sterilisieren des Ganzen im Autoklaven die Luft aus dem kleinen Röhrchen und beobachtet etwaige Gasansammlungen in den letzteren nach der Impfung. *A. Spieckermann.*

Lothar Dreyer: Einige Bemerkungen zur Gram-Färbung. (Hyg. Rundschau 1906, **16**, 1185—1186.) — Das Präparat wird 3 Minuten mit Karbol-Gentianaviolett (10 ccm konz. Gentianaviolettlösung auf 100 ccm $2^1/_2$%-ige Karbolsäure) gefärbt, dann 1 Minute in Jod-Jodkalium gebracht, mit absolutem Alkohol entfärbt und 20 Sekunden mit Karbolfuchsin (1 : 10) gefärbt. *A. Spieckermann.*

Edward W. Dückwall: Darstellung von Bakteriengeißeln. (Zentralbl. Bakteriol. I. Abt., Ref. 1905/6, **37**, 360—361.) — Beize: 2 g getrocknete Gerbsäure, 5 g kaltgesättigte Ferrosulfatlösung, 15 ccm destilliertes Wasser, 1 ccm gesättigte alkoholische Fuchsinlösung. Zu dieser Lösung werden 1/2—1 ccm 1%-ige wässerige Natriumhydroxydlösung gesetzt und es wird filtriert. Die Beize ist innerhalb 5 Stunden zu benutzen. Farblösung: 1 g Fuchsin läßt man mit 25 ccm warmem Alkohol unter Schütteln einige Stunden stehen und verdünnt mit 5%-iger Karbolsäure auf das Vier- bis Fünffache. *A. Spieckermann.*

H. Siedentopf: Über ein neues physikalisch-chemisches Mikroskop (Mikroskopie bei hohen Temperaturen). (Zeitschr. Elektrochem. 1906, **12**, 593—596; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1029.)

Mehle und Backwaren.

L. Guignard: Die Blausäurebohne (Phaseolus lunatus) Historische, botanische und chemische Studie. Neues Verfahren zur Bestimmung der Blausäure. (Bull. Scienc. Pharm. 1906, **13**, 193—213 und 337—352.) — Verf. (vergl. Z. 1906, **12**, 561) berichtet über einen Vergiftungsfall, aus dessen näherer Untersuchung sich als wahrscheinlich ergibt, daß die Blausäure sich erst im Darmkanal gebildet hat. Es werden dann eine große Anzahl von Vergiftungsfällen bei Pferden, Schweinen, Rindvieh, Ziegen, Hühnern etc. und die dabei aufgetretenen Krankheitssymptome und sonstigen Beobachtungen mitgeteilt. In den meisten Fällen verliefen die Erkrankungen tödlich. Vielfach weigerten sich die Tiere die Bohnen zu fressen. Verf. unterscheidet 2 Hauptvarietäten, die Bohnen von Java und Birma und die Cap-Madagascar, Lima- und Sieva-Bohnen, welche letzteren kultivierte und für die menschliche Ernährung viel verwendete Arten darstellen. Im botanischen Garten der Pharmazeutischen Schule gezogene Phaseolus lunatus-Pflanzen wiesen ovale Blätter mit asymmetrischen Nerven auf. Die halbmondförmige Schote, die der Pflanze ihren Namen gegeben hat, hat eine Länge von 6—10 cm und eine Breite von 2 cm. Sie hat 2—4 miteinander nicht zusammenhängende Samen von unregelmäßiger Form. Die Farbe der im Handel vorkommenden Samen der Java-Bohnen ist sehr verschieden. Man findet schwarz, schwarz-violett, braun, kastanienfarbig, grün, mehr oder weniger dunkelrot-violett, carminrot, braun-violett, bläulich-violett, akazienfarbig, havannafarbig, kaffee- mit milchfarbig, dunkel- oder hellkamelfarbig, sandfarbig und elfenbeinfarbig vor. Die meisten sind einheitlich gefärbt, manchmal mit etwas dunkleren Flecken, als ihre Grundfarbe. In seltenen Fällen findet man zebrafarbige, mit weißen Strichen meist auf schwarzem, manchmal auch rötlichem oder rosafarbigem Grunde. Andere zeigen auf kamel- oder havannafarbigem Grunde eine Marmorierung von unterbrochenen oder fortlaufenden Flecken und Bändern. Diese sehr seltenen Samen sind die an Blausäure reichsten. Im allgemeinen finden sich alle diese Farben in einer Probe vertreten. Die Java-Bohnen haben meist eine Länge von 12—15 mm und eine Breite von 10 mm. Ein wichtiges Kennzeichen ist, daß die eine Hälfte des Samens größer ist als die andere; in der kleineren befindet sich der Embryo. Die Bohnen von Birma trennen sich in zwei vollkommen verschiedene Sorten: Die erste Sorte, die rote Bohne von Birma oder die Bohne von Rangoon, zeigt auf meist Magahony-Untergrund kleine violette Streifen und Flecken. Von den Javabohnen unterscheiden sie sich dadurch, daß sie kleiner, weniger flach und mehr eiförmig sind; sie sind bisher nur als Viehfutter verwendet worden. Die andere Sorte der Birmabohnen zeigt elfenbeinweiße Farbe und ist etwas kleiner als die vorhergehende. Ihre Länge überschreitet selten 10 mm. Bei beiden Sorten findet man die auch für die Javabohnen charakteristische Asymmetrie der Samen. Die Capbohne hat sehr große Samen (20—22 mm Länge, 14—15 mm Breite, 4—5 mm Dicke). Ein über etwa 1/3 der Länge des

Samens sich ausdehnender weinroter Fleck umgibt den Nabel. Die Limabohne (Siebenjahrbohne, Erbse von St. Cathérine) ist in den Vereinigten Staaten als Herbst-Leguminose sehr geschätzt. Es gibt einige 15 verschiedenfarbige Rassen. Die Dimensionen sind ungefähr dieselben, wie bei den Capbohnen. Auf den beiden ebenen Seiten des Samens befinden sich Furchen, die vom Nabel gegen den Rücken ausstrahlen. Hier bemerkt man nur sehr selten die asymmetrische Form der Samen. Die Sievabohne ist meist weiß. Sie unterscheidet sich von der Limabohne durch ihre geringeren Dimensionen, indem sie 15 mm Länge, 8—9 mm Breite und 4 mm Dicke nicht überschreitet. Sie zeigt ebenfalls Runzeln und öfter als die vorige die asymmetrische Form. Es sind dies kultivierte Varietäten, die ihre Giftigkeit verloren haben. Immerhin konnte Verf. in allen Blausäure in Spuren nachweisen. Im anatomischen Bau der Samenschale existiert ein wesentlicher Unterschied zwischen Ph. lunatus und Ph. vulgaris. Die unter der Epidermis liegende Gewebsschicht ist bei allen Ph. lunatus-Varietäten im wesentlichen dieselbe und sehr verschieden von den entsprechenden Geweben von Ph. vulgaris. Außerdem führt diese Gewebsschicht bei Phaseolus vulgaris stets Oxalatkrystalle, was bei Ph. lunatus nicht der Fall ist. Die Unterscheidung von Ph. lunatus und vulgaris auf Grund der anatomischen Struktur ist demnach einfach. In der dritten Abhandlung erinnert Verf. daran, daß Dunstan und Henry aus dem Samen ein Glykosid, das Phaseolunatin, isoliert haben, das von einem dem Emulsin ähnlichen Fermente begleitet ist und eine Spaltung des Phaseolunatins in Glykose, Aceton und Blausäure bewirkt. Das aus Javabohnen rein dargestellte Ferment wird ebenso wie das Emulsin der Mandeln durch Erhitzen auf 72° während einiger Minuten getötet und durch Erhitzen auf 60° erheblich abgeschwächt. Verf. belegt dies durch eine Reihe von Versuchen, die sowohl mit dem aus Javabohnen dargestellten Enzym, als auch mit gepulverten Limabohnen angestellt wurden, wobei das rein dargestellte Enzym eine geringere Widerstandsfähigkeit gegen Wärme zeigte. Verf. erklärt diese Erscheinung aus dem Vorhandensein einer Luftschicht zwischen den beiden Cellulosemembranen der Zellen, die das Ferment enthalten. Diese Luftschicht soll dem Eindringen des Wassers einen gewissen Widerstand entgegensetzen. In weiteren Versuchen ergibt sich, daß das Emulsin der Mandeln das Phaseolunatin nur sehr träge angreift, während das Emulsin aller Phaseolus-Varietäten sehr energisch wirkt. Der Gehalt an Emulsin ist bei den verschiedenen Varietäten sehr verschieden. Man kann sich des Amygdalins bedienen, um die Aktivität der verschiedenen Arten abzuschätzen, obwohl das Emulsin der Phaseolus-Samen auf diesen Körper nicht so energisch einwirkt, wie auf das Phaseolunatin. Starke Mineralsäuren wirken nur sehr langsam auf das Glykosid der zerriebenen und in Wasser gebrachten Bohnen ein. — Welche auch die Feinheit des Pulvers, die Menge des zugesetzten Wassers, die Temperatur und die Dauer der Einwirkung ist, niemals gelingt es, die gesamte Blausäuremenge, die die Bohne liefern kann, auf einmal zu erhalten. Um die gesamte Menge zu erhalten, muß man den Rückstand von der ersten Destillation mit dem oben erwähnten Fermentpulver versetzen und nach einiger Einwirkung von neuem destillieren. Zugabe von grösseren Mengen Salz- oder Schwefelsäure ist zu vermeiden, da ein Teil der in Freiheit gesetzten Blausäure durch die Mineralsäuren zerstört wird. Verf. bestimmt den Blausäuregehalt der Bohnen auf folgende Weise: 20—25 g der gepulverten und durch Sieb No. 35 gegebenen Bohnen — bei den an Blausäure sehr reichen Javabohnen genügt die Anwendung von 10 g — werden in einem 1 Liter-Kolben mit dem 5-fachen Gewicht destillierten Wassers übergossen und bei 20—30° 24 Stunden stehen gelassen. Vor Beginn der Destillation gibt man, um Schäumen zu vermeiden, soviel Wasser zu, daß die Flüssigkeitsmenge 200 ccm beträgt und destilliert im Dampfstrom 200 ccm ab in eine Vorlage, die 25—30 ccm destilliertes, ammoniakalisches Wasser enthält. Das Destillat wird mit Silbernitrat bei Überschuß von Ammoniak mit Jod-

kalium als Indikator nach der Methode von Denigès titriert. Im Destillat bisweilen auftretende Schwefelsäure kann man durch Zusatz von basischem Bleicarbonat und Filtration entfernen. Man gibt dann zum Destillationsrückstande das Emulsin der Bohnen hinzu und destilliert nochmals um die gesamte Blausäuremenge zu erhalten. Die nach diesem Verfahren ermittelten Blausäuregehalte der Phaseolus-Samen von verschiedener Färbung werden mitgeteilt; sie schwanken zwischen 0,074—0,190%. Auffallend ist, daß das Verhältnis der bei der ersten Destillation erhaltenen Blausäuremenge zu der bei der zweiten gewonnenen ein ziemlich konstantes ist, etwa 6:1. Verf. trennte 2 durch Sieb No. 35 gegebene Pulver durch Sieb No. 100 in 2 Partien, eine gröbere und eine feinere. Er findet, daß der grobe Anteil mehr Blausäure enthält, als der feine, weil er mehr Gewebselemente aufweist, während der feine Anteil vorwiegend aus Stärkekörnern besteht. Wenn man bei der Blausäurebestimmung dem in Wasser gegebenen Bohnenpulver Ferment zusetzt, wird die Menge der Blausäure bei der ersten Destillation nicht vermehrt. Wohl aber erhält man die gesamte Menge Blausäure, wenn man das Emulsin vorher durch Kochen zerstört und nun das Fermentpulver einwirken läßt. Durch die oben erwähnte Luftschicht in den Zellmembranen läßt sich diese Erscheinung nicht erklären, um so mehr als man durch Alkohol und die Luftpumpe diese Luftschichten fortnehmen kann, ohne daß bei nachfolgender Destillation die Blausäuremenge vermehrt wird. Verf. nimmt deshalb an, daß das Glykosid, das der Hydrolyse bei der ersten Einwirkung entgeht, sich in den Stärkekörnern eingeschlossen befindet. *J. Tillmans.*

F. Kraft: Über das Mutterkorn. (Arch. Pharm. 1906, **244**, 336—359.) — Verf. hat Mutterkornpulver mit Wasser durchfeuchtet und mit Äther ausgezogen, den Auszug von Äther befreit und mit Petroläther versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde mit Petroläther vollständig ausgewaschen und getrocknet. Das durch Abdestillieren der Petrolätherlösung erhaltene Öl erwies sich im Tierversuch als unwirksam und es ließ sich nur eine kleine Menge derselben Alkaloide daraus gewinnen, die sich in der Fällung befanden. Der entfettete Petrolätherniederschlag, ein goldgelbes Pulver, in Äther sehr schwer löslich, ergab in 10 g bei der weiteren Verarbeitung 2,0 g des von Tanret entdeckten Ergosterin, 4,0 g Alkaloide, darunter Ergotinin, 0,35 g Secalonsäure, 0,97 g amorphe gelbe Mutterkornsäuren und 1,7 g Mutterkornöl, 0,2 g unzerlegter Rückstand. Zur Untersuchung der Säuren wurden diese dem entfetteten Mutterkornpulver mittels Chloroforms entzogen. In diesem Auszuge wurde Secalonsäure, mikroskopisch kleine, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 244° und der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$, erhalten, die in Wasser unlöslich ist. Aus der Secalonsäure wurde durch Behandlung mit Sodalösung eine neue wasserlösliche gelbe Säure gewonnen, sowie zwei weitere unlösliche Derivate. Das Verhalten der Secalonsäure zu ihrem wasserlöslichen Derivat ist das eines Laktons zu der zugehörigen Oxysäure. Die von Kobert dargestellte Ergotinsäure ist keine chemisch reine Substanz. Die vollständige Reinigung der nach Kobert's Angaben erhaltenen Masse gelang nicht direkt, doch wurde bei der Darstellung der Mutterkornbasen eine in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 200° krystallisierende Säure gewonnen, die Schwefel in Form einer Sulfogruppe und Stickstoff als Amidogruppe enthält. Verf. nennt sie Secaleamidosulfonsäure. — Die Alkaloide des Mutterkorns wurden aus dem Ätherauszug mit Weinsäurelösung ausgeschüttelt, aus der sie durch Übersättigen mit Soda ausgefällt wurden; die Ausbeute betrug 2—2,5‰ an Rohalkaloid. Durch Krystallisation aus Methyl- oder Äthylalkohol ist hieraus leicht das Ergotinin zu gewinnen; der größere Teil bleibt amorph. Das amorphe Alkaloid kann rein und farblos erhalten werden; es ist zweifellos nicht unreines Ergotinin, sondern ein besonderer chemischer Körper, den Verf. Hydroergotinin nennt, da seine konzentrierte Methylalkohollösung nach dem Kochen Ergotinin auskrystallisieren läßt, ebenso liefert die

essigsaure Lösung beim Kochen Ergotinin. Andererseits gibt eine essigsaure Lösung des Ergotinins nach mehrtägigem Stehen mit Natriumsulfat Fällung von Hydroergotininsulfat. Das amorphe Alkaloid ist daher wahrscheinlich das Hydrat des krystallisierten. — An wasserlöslichen Basen konnte im Mutterkorn nach der Jodkaliumwismutmethode Betain und Cholin nachgewiesen werden. — Die pharmakologische Prüfung ergab folgendes: Der entfettete Petrolätherauszug zeigte sich nur wirksam, wenn er mit verdünnter Natronlauge verrieben und das Filtrat zur Subkutaninjektion benutzt wurde. Die isolierten Reinkörper, auch die Secalonsäure und ihre Derivate, sind physiologisch inaktiv. Die reinen Alkaloide Ergotinin und Hydroergotinin sind nicht die Träger der Uteruskontraktionen hervorrufenden Mutterkornwirkung, wohl aber Krampf und Gangräne erzeugende Gifte; sie begünstigen also gerade die unerwünschten Nebenwirkungen des Mutterkorns. Die Bestandteile, die die abortive Wirkung hervorbringen, sind von ihnen ganz verschiedene Körper, die in geringer Menge vorhanden, sich in den wässerigen Mutterlaugen verlieren, wahrscheinlich eine durch Äther nicht entziehbare, weder Basen- noch Säure- noch Phenolcharakter besitzende Substanz.

G. Sonntag.

G. Barger und **H. H. Dale**: Die Mutterkornalkaloide. (Arch. Pharm. 1906, **244**, 550—555.) — Verff. berichten über das früher von Barger und Carr erhaltene, dem Ergotinin nahe verwandte Alkaloid, dem sie den Namen Ergotoxin geben und das wohl identisch ist mit dem von Kraft (vergl. vorstehendes Referat) Hydroergotinin genannten Körper. Die Formel für das Ergotoxin steht noch nicht fest, wahrscheinlich aber ist das Ergotin ein Acetylderivat des Ergotoxins. Verff. haben mit dem Ergotoxin am Tier kräftige Uteruskontraktionen erzielt und stellen ausführliche Mitteilungen in Aussicht.

G. Sonntag.

R. Racine: Kreide zur Mehlfälschung. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1906, **12**, 168.) — Ein aus gemahlener Kreide bestehendes Pulver wurde als Zusatz bis zu 25% für alle Arten von Mehlen zum Preise von 4,50 Mk. für 100 kg ab Holland angeboten. Nach dem Begleitschreiben sollte das Produkt aus einer englischen Wurzel hergestellt, unschädlich und in Wasser löslich sein.

A. Scholl.

G. Gastine: Über ein neues Verfahren zur mikroskopischen Analyse des Mehles und zum Nachweis von Reis in Getreidemehlen. (Compt. rend. 1906, **142**, 1207—1210.) — Auf dem Objektträger verteilt man eine sehr kleine Menge Mehl in einer Farbstofflösung, trocknet anfangs bei 28—30°, dann bei 50° ein, erhitzt endlich auf 110—130° und schließt in Cedernöl oder Canadabalsam ein. Hiernach erscheint der Kern der Stärkekörner bei gewissen Arten sehr deutlich in Form einer roten Punktierung. Die polyedrischen Reisstärkekörner lassen einen sehr deutlichen und verhältnismäßig großen Kern erkennen, Getreidestärkekörner zeigen dieses dagegen selten deutlich. Als Farbstoffe können benutzt werden Anilinblau, Lichtblau, gewisse Baumwollenblaue, C_4B-Blau, Meldolablau, Benzoazurin, Anilingrün, Methylgrün, Anilinbraun und -gelb, Chrysanilin, Chrysoidin, Safranin, Phenolsafranin, Vesuvin, Auramin, Dinitronaphtol, Magdalarot und die Violette in starker Verdünnung. Auch mit Osmiumsäure, Silbernitrat (nach Belichtung) und mit Goldchlorid erhält man sehr gute Präparate. Mais- und Buchweizenstärkekörner verhalten sich wie die der Reisstärke. Kartoffel-, Arrowroot- und Batatenstärkekörner zeigen einen wenig deutlichen Kern und färben sich im Gegensatz zu den meisten Stärkesorten selbst.

G. Sonntag.

E. Lepère: Über Zersetzungsvorgänge bei Teigwaren. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1906, **12**, 226—233.) — Verf. teilt aus der Praxis 2 neue Analysen von Teigwaren mit, welche nach dem Ätherextrakt und der Cholesterinreaktion etwa 1 Ei, aber nur 0,028 bezw. 0,035% Lecithinphosphorsäure enthielten. Dieses Miß-

verhältnis führt Verf. auf einen Rückgang der Lecithinphosphorsäure zurück und bringt hiermit in Zusammenhang den hohen Wassergehalt der Proben von 16%. Er nimmt an, daß die Teigwaren bei der Herstellung nicht ganz sachgemäß behandelt, vielmehr ungenügend getrocknet zur Verpackung und zum Versand gekommen sind. Auch die Beobachtungen Jaeckle's glaubt Verf. zum Teil auf die obige Annahme zurückführen zu können. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage hat Verf. Eiernudeln der gleichen Herstellung mit verschiedenem Wassergehalt aufbewahrt, das Ergebnis des Versuches soll später mitgeteilt werden. Obwohl Verf. den Grund des Rückganges der Lecithinphosphorsäure in den genannten Fällen auf den nicht durch ungünstige Lagerungsverhältnisse, sondern durch mangelhafte Herstellung verursachten zu hohen Wassergehalt zurückführt, warnt er doch davor, alle Veränderungen schematisch durch Fabrikationsfehler erklären zu wollen, da auch andere Faktoren, wie der Zerkleinerungsgrad, auf die Zersetzung von Einfluß sein können. Bei der Beurteilung der Teigwaren mißt Verf. der Lecithinphosphorsäure auch deswegen keine hohe Bedeutung bei, weil der Gehalt derselben im Weizenmehl sehr schwankend ist und es Mehle gibt, deren Lecithinphosphorsäuregehalt den zurzeit geltenden Grenzwert für Eiernudeln mit 2 Eiern erreicht. Leguminosenmehle zeigen noch höhere Gehalte, eine Probe Erbsenmehl enthielt 0,1097% Lecithinphosphorsäure. Trotzdem hält Verf. die Beurteilung der Teigwaren auf Grund der Juckenack'schen Gesamtanalyse, namentlich des Ätherextraktes und der Cholesterinreaktion für ausreichend sicher. Verf. hat z. T. auch den Säuregrad des Ätherextraktes zur Beurteilung zu verwerten gesucht, findet jedoch keinen besonderen Zusammenhang zwischen diesem und der Zersetzlichkeit der Lecithinphosphorsäure. Des weiteren wendet sich Verf. gegen die Einwände von Matthes (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 250—251), welcher in zweifelhaften Fällen eine eingehende Untersuchung des Ätherextraktes verlangt, indem Verf. darauf hinweist, daß die Jodzahl des Fettes innerhalb weitester Grenzen schwanken kann und ihr daher für die Beurteilung nur sehr geringer Wert zukommt. Für den Nachweis der Anwesenheit von Eisubstanz überhaupt ist vielmehr die Cholesterinreaktion in der Ausführungsweise von Juckenack maßgebend. Die Frage nach dem Verbleib der bei der Spaltung der Lecithinphosphorsäure freiwerdenden Phosphorsäure beantwortet Verf. damit, daß dieselbe vermutlich an die Eiweißkörper des Mehles gebunden wird. *A. Scholl.*

H. Schlegel: Farbstoffnachweis in Teigwaren. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1906, 24.) — Zum Nachweis von Martiusgelb und Ponceau werden 100 g der feingepulverten Teigware zunächst mit Äther erschöpft und dann mit 140 ccm Alkohol, 5 ccm Ammoniak und 105 ccm Wasser unter häufigem Umschütteln einen halben Tag stehen gelassen. Die gelbgefärbte Flüssigkeit wird abgegossen, auf dem Wasserbade eingeengt, nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure filtriert und der Farbstoff auf Wolle ausgefärbt und charakterisiert. *C. Mai.*

R. Paul: Die Verwendung von Weinsteinsäure statt Weinsteinrahm im Backpulver. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 966.) — Die Verwendung der Weinsäure an Stelle von Weinstein als Bestandteil des Backpulvers hat den Nachteil, daß die Gasentwickelung zu schnell verläuft und das Pulver nicht genügend haltbar ist. Ein gutes Weinsäure-Backpulver erhält man, wenn man nach einem dem Verf. patentierten Verfahren die Weinsäure mit Lösungen von Eiweiß und ähnlichen Stoffen zu Schaum schlägt, bei gelinder Temperatur trocknet und darauf mit Natriumbicarbonat, Zucker, Mehl u. dergl. vermengt. *H. Grosse-Bohle.*

R. Racine: Zwieback-Extrakt. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1906, **12**, 166 bis 167.) — Verf. bespricht eine Gerichtsverhandlung gegen den Verkäufer eines „Sanitäts-Kinder-Nährzwieback-Extraktes", welch' letzterer durch Zusatz von Seife ver-

fälscht war. Er weist darauf hin, daß er bereits vor mehreren Jahren Gelegenheit gehabt habe, zwei von einem Konditor übergebene ähnliche Erzeugnisse zu untersuchen und zu beanstanden. Der Angeklagte in dem genannten Prozesse hatte behauptet, daß der Seifenzusatz am Niederrhein, in Westfalen und Holland allgemein üblich sei. *A. Scholl.*

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

A. Devarda: Die Görzer Prünellenindustrie mit besonderer Rücksichtnahme auf das Schwefeln des Obstes. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1906, **9**, 485—639.) — Die Herstellung dieses Dauerobstes wird in einer sehr ausgedehnten Hausindustrie betrieben und zwar in der Weise, daß die geschälten Zwetschgen auf Horden in Holzkisten einer starken 2- bis 3-stündigen Schwefelung unterworfen und dann an der Sonne getrocknet werden. Hierdurch wird das Obst stark gebleicht und mürbe gemacht, sodaß es leicht entkernt und flachgedrückt werden kann. Alsdann wird das Obst manchmal noch einmal geschwefelt, weitere 1—2 Tage an der Sonne, im letzten Stadium aber im Schatten getrocknet. Bei ungünstiger Witterung muß die Schwefelung noch häufiger vorgenommen werden, um die Erzeugnisse vor Schimmelbildung zu bewahren. Der bei dieser Arbeitsweise erzielte Wassergehalt soll 28—30 % betragen. Die abfallenden Schalen werden zur Obstbranntweinbereitung, die Kerne als Kaffeesurrogat verwertet. Das geschilderte Herstellungsverfahren ist in mancher Beziehung primitiv und technisch unvollkommen und muß daher noch in gewissen Punkten Verbesserungen erfahren, um rationell zu sein und den Anforderungen der Hygiene zu entsprechen. Verf. führte eine Reihe technischer und praktischer Versuche aus, um eine Grundlage zur Vervollkommnung der Instustrie und eine Richtschnur für die Obstzüchter zu gewinnen; die Einzelheiten derselben sind im Original nachzulesen. Was das Schwefeln des Obstes anlangt, so ist zu betonen, daß bei ungenügender Trocknung, die zuweilen mit bewußter Absicht der Erlangung eines Vorteils ausgeführt wird, eine unstatthafte mehrmalige Schwefelung notwendig ist und, daß in ebenso unzulässiger Weise schimmelige oder gärende Ware durch Schwefelung wieder handelsfähig gemacht wird. Nach Ansicht des Verf.'s bezweckt die richtige Schwefelung der Prünellen nicht wie bei anderen Lebensmitteln eine Konservierung, da die in den fertigen Prünellen vorhandene Menge schwefliger Säure hierzu nicht ausreichend ist, und da auch nicht geschwefelte gute, reife Zwetschgen, wenn genügend getrocknet, mit einem Wassergehalte von 26—29 % sich gut halten. Vielmehr soll durch das Schwefeln einerseits das Fruchtfleisch gebleicht und gelockert werden, sodaß das Trocknen schneller und gleichmäßiger vor sich geht, während sich die konservierende Wirkung der Schwefelung nur während der Trockenperiode, besonders zur Nachtzeit geltend machen soll, wobei auch chemische Veränderungen, wie Inversion der Saccharose, Bildung von aromatischen organischen Verbindungen stattfinden. Das Schwefeln selbst hält Verf. für unentbehrlich. „Rationell" bereitete Prünellen, welche einmal $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde (also bedeutend kürzer als es in der Praxis üblich ist) geschwefelt und dann getrocknet waren, enthielten in 100 g 6 bis 35 mg Gesamt-SO_2, während der Gehalt vor dem Trocknen bedeutend höher war (geschwefelte Ringäpfel verloren bedeutend mehr SO_2, sodaß der Gehalt bis auf 4 mg in 100 g herunterging). Wird dagegen während des Trockenprozesses wiederholt geschwefelt, so wird die absorbierte schweflige Säure in weit stärkerem Maße als solche zurückgehalten, sodaß derartige Produkte bis zu 66 mg SO_2 in 100 g enthielten. Bei längerer (6—12-stündiger) Einwirkung der schwefligen Säure bleiben noch größere Mengen derselben zurück und zwar vorwiegend in organischer Bindung. Es ist daher verwerflich, die schlecht getrocknete Ware vor dem Versand in Kisten oder Fässern nochmals stark zu schwefeln. Beim Lagern verlieren die Prünellen

umsomehr schweflige Säure, je luftiger sie aufbewahrt werden, sodaß dieselbe nach einem Jahre ganz verschwinden kann. Hierbei findet natürlich auch eine beträchtliche Oxydation zu Schwefelsäure statt. Diese Oxydation tritt auch in den zur Analyse verwendeten wässerigen Auszügen schnell ein, sodaß die Bestimmung schnell und in nicht zu großer Konzentration erfolgen muß. Auch bei der Filtration der Auszüge findet ein geringer Rückgang der schwefligen Säure statt, desgleichen bei der Verseifung zur Bestimmung der gebundenen schwefligen Säure. Bei der jodometrischen Bestimmung der schwefligen Säure bildet eine Hauptfehlerquelle das Jodbindungsvermögen der Obstauszüge, welches namentlich nach der Verseifung Gehalte von 10 bis 30 mg SO_2 vortäuschen kann. Dieser Fehler ist bei der Destillationsmethode und bei vorsichtigem Arbeiten nicht vorhanden. Das jodometrische Verfahren liefert daher in der bisherigen Form nur Vergleichsresultate, welche jedoch, da sie stets höher als die mittels Destillation erhaltenen sind, zu Zwecken der Marktkontrolle verwendet werden können in der Weise, daß Waren, welche nach diesem Verfahren nicht zu hohe Werte liefern, ohne weiteres freigegeben werden können. Im weiteren widerspricht Verf. den Angaben von H. Schmidt (Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 1904, **21**, 226; **Z.** 1904, **8**, 216), daß über eine bestimmte Grenze hinaus die Verdünnung auf die Spaltung der gebundenen schwefligen Säure nicht mehr von Einfluß sei, da die Konzentration der Lösungen bei den Versuchen dieses Forschers zu hoch gewesen und daher die Lösung unvollständig gewesen sei. Da die gebundene Menge schwefliger Säure in keinem Verhältnis zum Glykosegehalt steht, nimmt Verf. an, daß die Bindung noch von anderen Faktoren abhängt, nämlich dem Wassergehalte der Früchte. Hierbei wird die schweflige Säure auch an mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe gebunden, sodaß sich auch im Destillat eines Auszuges gebundene SO_2 vorfindet, zumal in solchem aus verdorbener und nachträglich wiederholt geschwefelter Ware. In den wässerigen Auszügen findet eine Dissoziation der Verbindungen der schwefligen Säure statt, jedoch nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustande. Dieses Verhalten ist natürlich auch bei der jodometrischen Bestimmung der schwefligen Säure von Wichtigkeit, da es einen Weiterverbrauch von Jodlösung bei der Titration der freien schwefligen Säure verursacht. Beim Kochen von wässerigen Auszügen findet ein weitergehender Zerfall der Schwefligsäureverbindungen statt, wobei aber „eine größere Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit der organisch gebundenen schwefligen Säure erzielt wird sowohl gegen weitere Verdünnung mit Wasser, als auch gegen Oxydationsmittel". Bei der küchenmäßigen Verarbeitung, der Kompottbereitung aus den Früchten, wird der größte Teil der schwefligen Säure entfernt, zumal wenn die Ware mit wenig kaltem Wasser gewaschen, mit der 2—3-fachen Menge warmen Wassers einige Stunde unter öfterem Umrühren eingeweicht und dann in demselben Wasser etwa $^1/_2$ Stunde eingekocht wird. Bezüglich der Anwendung des Schwefelns bei der Prünellenerzeugung steht Verf. auf dem Standpunkte, daß dasselbe zur Erzielung guter Produkte notwendig und bei der Nahrungsmittelkontrolle nicht zu beanstanden sei. Er gibt jedoch selbst zu, daß die Görzer Prünellenindustrie „in technischer und hygienischer Richtung noch vieler Verbesserungen bedürftig" sei und daß die Produkte namentlich bezüglich des Gehaltes an schwefliger Säure einer strengen Kontrolle unterzogen werden müßten. Als höchste zulässige Grenze will Verf. für den Gehalt an schwefliger Säure 60—70 mg in 100 g Substanz festlegen. Die Frage, ob das Schwefeln gesundheitlich bedenklich sei, hält Verf. für noch nicht genügend geklärt.

A. Scholl.

E. Hotter: Die chemische Zusammensetzung steirischer Obstfrüchte. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1906, **9**, 747—800.) — Die Arbeit ist der dritte Teil der Abhandlung „Die Marmeladenindustrie". Verf. hat in einem Zeitraume von sieben Jahren wiederholt das in Steiermark wachsende Beeren-,

[Fortsetzung S. 425.]

Fruchtart (Zahl der Analysen)	Wasser %	Unlösliche Stoffe %	Extrakt %	Gesamtzucker (als Invertzucker) %	Glykose %	Fruktose %	Saccharose %	Äpfelsäure %	Tannin %	Asche %	Phosphorsäure %
Johannisbeere rot (4)	82,6—87,2	5,8—6,9	8,0—10,6	2,8—6,9	1,1—1,2 (3)	1,6—2,8 (3)	0,1	1,7—2,5	0,08—0,12	0,59—0,73	0,10—0,14
Johannisbeere weiß (2)	83,8—84,9	7,4—7,5	8,9—10,3	4,4—5,3	1,9—2,6	2,5—2,7	0,6	2,0—2,5	0,11—0,17	0,55—0,65	0,10—0,13
Johannisbeere schwarz (2)	79,1—79,3	7,1—8,1	14,1—15,2	7,3—7,9	3,3—3,5	4,0—4,4	0,2—0,4	2,3—3,4	0,33—0,41	0,63—0,87	0,12—0,15
Stachelbeere (8)	84,9—88,1	4,0—6,7	8,3—11,6	3,3—7,4	1,2—3,6	2,1—3,8	0,1—0,6	1,5—2,3	0,06—0,12	0,45—0,67	0,06—0,09
Erdbeere (5)	79,5—83,4	6,9—8,9	10,1—12,3	5,0—7,1	2,4—3,3	2,6—3,8	0,2—0,8	1,2—1,5	0,29—0,48	0,62—0,99	0,09—0,15
Himbeere (6)	69,5—86,7	4,0—16,3	9,4—14,1	4,9—6,6	2,1—3,3	2,5—3,4	0,2—0,3	1,6—2,3	0,21—0,31	0,44—0,78	0,07—0,16
Brombeere (5)	83,2—86,6	6,0—6,4	9,1—10,8	5,9—6,8	2,9—3,6	3,1—3,2	0,4—0,6	0,6—1,1	0,21—0,36	0,46—0,60	0,06—0,09
Heidelbeere (8)	83,0—88,2	2,8—4,7	9,3—10,3	4,7—7,0	1,8—2,9	2,8—3,9	0,1—0,6	0,9—1,2	0,13—0,31	0,27—0,37	0,03—0,07
Preiselbeere (5)	82,3—84,9	3,6—4,3	12,1—14,7	6,9—10,4	3,0—4,6	4,0—5,8	0,4—0,8	1,8—2,1	0,17—0,33	0,23—0,30	0,03—0,04
Maulbeere (5)	81,6—84,3	3,2—7,0	10,0—17,4	4,6—14,1	2,0—8,4	2,7—6,0	0,4—0,8	0,4—0,9	0,06—0,16	0,85—0,94	0,10—0,13
Holunderbeere (3) (schwarz)	79,1—81,9	8,2—9,2	10,3—12,1	4,7—5,8	2,5—3,0	2,1—2,9	—	0,9—1,3	0,29—0,33	0,53—0,79	0,12—0,14
Kirsche (6)	77,7—85,3	2,1—2,5	13,1—19,9	8,8—13,9	5,3—7,8	3,4—5,8	0,4—0,8	0,4—0,8	0,05—0,15	0,43—0,60	0,04—0,07
Weichsel (5)	80,0—87,0	1,9—2,3	13,4—19,3	7,6—9,4	3,8—5,3	3,3—4,4	0,3—0,8	1,5—2,2	0,05—0,24	0,41—0,59	0,05—0,07
Aprikose (4)	83,3—87,6	2,1—3,1	9,1—15,0	5,3—8,6	3,2—4,8	1,4—4,2	1,4—5,4	0,7—2,2	0,06—0,10	0,59—0,86	0,05—0,08
Pfirsich (5)	82,3—84,3	2,6—4,2	13,6—14,9	8,8—10,9	4,2—7,0	3,9—4,9	5,0—7,1	0,6—1,2	0,06—0,22	0,51—0,60	0,05—0,08
Zwetsche (4)	81,9—84,8	1,9—3,2	12,1—16,5	5,6—10,6	2,9—6,5	2,7—4,1	2,0—3,9	0,4—1,0	0,05—0,09	0,40—0,54	0,04—0,06
Reineclaude (4)	79,5—85,0	2,2—3,2	14,2—18,3	7,7—11,3	4,7—6,2	2,9—5,1	0,6—5,1	0,7—1,7	0,10—0,24	0,51—0,69	0,04—0,08
Pflaume (8)	77,2—87,6	1,6—2,9	11,9—21,3	6,5—13,7	3,4—7,6	2,9—6,1	0,7—4,8	0,6—1,7	0,07—0,20	0,37—0,60	0,04—0,06
Schlehe (1)	73,9	9,6	15,7	6,7	3,5	3,1	—	0,8	0,11	1,27	0,07
Kornelkirsche (2)	78,8—82,0	4,4—4,4	13,8—15,8	8,1—9,1	4,1—4,5	4,1—4,7	—	2,9—2,9	0,08—0,09	0,73—0,74	0,05—0,08
Apfel (19)	74,0—86,4	1,5—5,7	12,1—18,0	9,5—17,4	2,5—5,6	6,5—11,8	1,5—6,0	0,3—1,0	0,02—0,15	0,22—0,50	0,03—0,06
Birne (18)	73,4—85,9	1,9—9,1	12,6—17,8	7,2—12,7	0,9—3,7	5,8—9,3	0,4—2,6	0,06—0,6	0,02—0,05	0,25—0,59	0,08—0,07
Apfelquitte (3)	81,0—85,8	4,6—7,1	10,0—13,6	5,3—8,2	2,0	6,3	0,4—1,6	0,7—1,0	0,06—0,07	0,41—0,73	0,06—0,09
Birnquitte (2)	79,8—80,1	6,7—7,8	14,2—14,3	8,1—8,9	2,1—2,4	6,0—6,5	0,77	0,9—1,2	0,07—0,08	0,47—0,54	0,05—0,07
Mispel (2)	71,6—73,5	9,7—11,2	17,9—18,3	10,0—10,6	3,8—4,1	6,3—6,6	0,6	1,1—1,2	0,05—0,05	0,55—0,87	0,06—0,08
Eberesche (3)	72,8—75,4	6,4—9,2	16,2—21,9	5,5—8,0	2,3—3,8	3,1—4,3	0,3—0,7	1,6—2,7	0,20—0,27	0,72—0,84	0,08—0,14
Speierling (3) (Sorbus domestica)	68,7—70,1	12,0—14,5	17,7—18,3	12,1—13,7	1,8—4,7	8,3—11,8	0,8—1,7	0,6—0,6	0,03—0,74	0,60—0,68	0,03—0,04

H. Grosse-Bohle.

[Fortsetzung von S. 423.]
Stein- und Kernobst untersucht, um dessen chemische Zusammensetzung, die in den verschiedenen Jahrgängen naturgemäß schwankt, festzustellen. Als Durchschnittsprobe wurden mindestens $^1/_2$—1 kg Früchte verarbeitet, und zwar nach Beseitigung der Stiele und beim Steinobst auch der Steinkerne; von dem erhaltenen Fruchtbrei dienten je 20—30 g zur Bestimmung von Wasser, Stickstoff und Rohfaser, 100 g wurden mit Wasser ausgelaugt und im wässrigen Auszuge Extrakt, Säure, Zucker und Tannin bestimmt. Zur Veraschung gelangten beim Beerenobste die ganzen, entstielten Früchte, beim Stein- und Kernobst das von Stielen und Kernen befreite Fruchtfleisch. Die zum Kernobste gehörenden Fruchtarten gaben ohne Ausnahme linksdrehende Säfte, ebenso das Beerenobst, während beim Steinobste die wässrigen Auszüge der Kirschen links, die der Pfirsiche, Zwetschen und der meisten Pflaumensorten rechts drehen. — Da unsere Kenntnisse von der Zusammensetzung der Obstfrüchte noch lückenhaft sind und die vom Verf. gefundenen Werte sich zum Teil nicht unerheblich von früheren Angaben unterscheiden, sollen die Ergebnisse der fleißigen und gründlichen Arbeit hier auszugsweise wiedergegeben werden; sie dürften für die Beurteilung von Marmeladen, auch Fruchtsäften, alkoholfreien Getränken und Obstweinen schätzbares Material liefern. *H. Grosse-Bohle.*

F. A. Norton: Verfärbung von Früchten und Gemüsen in Blechbüchsen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, **28**, 1503—1508.) — Die bei Obst- und Gemüsekonserven in Blechbüchsen häufig beobachtete Verfärbung wird zweifellos in den meisten Fällen durch Sulfide der Schwermetalle verursacht. Die Ursache der Schwefelwasserstoffbildung ist verschieden. In selteneren Fällen ist sie auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen, welche sich infolge ungenügender Sterilisation entwickeln konnten. In anderen Fällen wird Schwefelwasserstoff gebildet, wenn Sulfite zur Konservierung Verwendung fanden, die mit den vorhandenen Pflanzensäuren reagieren; die dabei entstehende schweflige Säure wird durch das Zinn der Büchse in Schwefelwasserstoff umgewandelt. Eine weitere Quelle des Schwefelwasserstoffes kann die Zersetzung der Proteide durch zu heftiges und lange andauerndes Erhitzen beim Sterilisieren sein. Der andere Faktor zur Bewirkung der auftretenden Mißfärbungen sind die Schwermetalle, Zinn und Blei. Diese werden durch die vorhandenen Pflanzensäuren aus den Büchsenwandungen und dem Lot aufgenommen. Der Verf. teilt eine Reihe von Versuchen mit, welche die Art der Einwirkung von Schwefelverbindungen und Schwermetallen auf vegetabilische Konserven dartun. Es geht daraus u. a. hervor, daß Sulfite bei neutralen Substanzen keine Verfärbung hervorrufen, daß eine solche jedoch leicht eintritt, sobald der Büchseninhalt sauer ist. Infolgedessen dürfen bei der Konservierung von säurehaltigen Vegetabilien in Blechbüchsen keine schwefligsauren Salze verwendet werden. Wo zur Konservierung eine energische Dampfbehandlung erforderlich ist, muß darauf geachtet werden, daß bei der Verlötung der Büchsen kein Überschuß an sog. Flußmitteln (die meist sauer sind) zur Verwendung gelangt, ebenso ist die Benutzung von minderwertigem Lot und eine schlechte Verzinnung der Büchsen bedenklich, weil hierdurch die Aufnahme von Schwermetallen durch die Konserven erleichtert wird. Um die Bildung von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, soll ferner die Erhitzungsdauer der Konserven so kurz als möglich sein, jedenfalls nicht länger als zur Sterilisation unbedingt notwendig ist. *C. A. Neufeld.*

R. Kröger: Über Ameisensäure enthaltende Fruchtsäfte. (Pharm. Zeitg. 1906, **51**, 667—668.) — Im Haushalte und im gewerbsmäßigen Betriebe werden jetzt vielfach Fruchtsäfte auf kaltem Wege unter Zusatz von Weinsäure bereitet, die aber neuerdings im Großbetriebe vielfach durch Ameisensäure ersetzt wird. Es wäre erwünscht, daß nähere Untersuchungen über die Bekömmlichkeit eines solchen Saftes bei längerem Gebrauch angestellt würden. Der Nachweis der Ameisensäure ist durch Destillation leicht zu erbringen. *G. Sonntag.*

Rana Bahadur: Über die Zusammensetzung des Markes der japanischen Orange. (Bull. Coll. Agric. Tokyo 1906, **7**, 121—122; Chem. Zentrbl. 1906, II, 545.)

Hensel und Prinke: Über Citronensaft. (Pharm. Ztg. 1906, **51**, 479.)

Wein.

Kayser: Über die Reformbedürftigkeit des Weingesetzes. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1906, **12**, 381—390.) — Verf. bespricht in einem auf der Hauptversammlung des „Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands" gehaltenem Vortrage zunächst das Verhältnis von Weinbau und Weinhandel zu dem neuen Weingesetz vom 24. Mai 1901, um sodann an der Hand dieses Gesetzes einzelne Bestimmungen durchzugehen, die zu einer Unsicherheit in der Rechtsprechung geführt haben, und die nach seiner Meinung eine Änderung des Weingesetzes notwendig erscheinen lassen. Es ist fraglich, ob die Obst- und Beerenweine, welche die betreffenden Interessentenkreise nicht als weinähnliche Getränke auffassen wollen, nach der Entscheidung des Reichsgerichts aber darunter fallen, auch der Kellerkontrolle unterliegen. Besonders dehnungsfähig ist der Begriff der „anerkannten Kellerbehandlung". Wenn das Wort anerkannt gleichbedeutend ist mit „allgemein bekannt und angewandt", so würde diese Auffassung jede Neuerung in der Kellerbehandlung ausschließen, z. B. also auch die Verwendung des Calciumsulfits und Calciummetasulfits zum Schwefeln, was tatsächlich geschehen ist. Hieraus ergäbe sich ein Zwang zur Beibehaltung minderwertiger Verfahren. Die Verwendung von amylalkoholfreiem Alkohol, wie ihn § 2, Ziffer 1 und § 7 des Weingesetzes fordert, stößt auf technische Schwierigkeiten. Was den zulässigen Verschnitt von Wein mit Wein, insbesondere von Rotwein mit Weißwein betrifft, der lebhaft bekämpft wird, so soll dieser nur geschehen, um einen unzulässigen Druck auf die Preisbildung der deutschen Rotweine auszuüben. Durch ein Verbot des Verschnittes von Rotwein mit Weißwein oder mit ausländischem Rotwein würde dem deutschen Rotweinbau großer Schaden entstehen. Verf. kommt dann auf die sehr viel umstrittenen Bestimmungen des § 2 Ziffer 4 des Weingesetzes, welcher den Zuckerzusatz nur insofern gestattet, als er geschieht, um den Wein zu verbessern, ohne seine Menge erheblich zu vermehren. Die Auslegung dieses Paragraphen gibt dem subjektiven Ermessen des Richters größten Spielraum. Als Gradmesser für die Besserungsbedürftigkeit eines Weines wird vornehmlich der Säuregehalt angenommen, doch stehen hier verschiedene Meinungen sich diametral gegenüber. Verf. verbreitet sich sodann des weiteren über den Begriff der erheblichen Vermehrung, der natürlich nur relativ gefaßt werden kann. Der wesentliche Zweck des Zuckerwasserzusatzes ist die Herabminderung des Säuregehaltes des Traubensaftes, daher muß die dabei erzielte Vermehrung auch eine wechselnde sein, zumal bei deutschen Weinen Armut an Zucker und Reichtum an Säure meist Hand in Hand gehen. Verf. steht nicht auf dem Standpunkt, den bekannte Önochemiker einnehmen, daß eine Verbesserung des Weines durch eine Unterstützung des Äpfelsäurezerfalls durch Bakterien herbeigeführt werden könnte, er hält diesen Zerfall von Äpfelsäure in Milchsäure und Kohlensäure für eine in das Gebiet der Weinkrankheiten gehörende schädliche Erscheinung. Die heutige Rechtsprechung faßt das Verbot der erheblichen Vermehrung des Weines gleich mit der Zulassung einer unerheblichen Vermehrung. Danach können schon Vermehrungen von 5 bis 10% als nicht unerheblich und daher strafbar bezeichnet werden. Es ist für die verbessernde Person unmöglich, die Urteile der Kontrollbeamten und Richter, die vielleicht erst nach Jahren abgegeben werden, voraus zu wissen. Verf. hält eine Änderung des § 2 Ziffer 4 des Weingesetzes für unbedingt notwendig, falls man nicht auf eine Verbesserung mit Zuckerlösung gänzlich verzichten will. Verf. kommt im Anschluß daran noch auf die Forderung des Weingesetzes zu sprechen, daß die Zusammensetzung des gezuckerten Weines nicht unter

den Durchschnitt des ungezuckerten Weines des betreffenden Weinbaugebietes herabgesetzt werden darf, und auf die Bekanntmachung des Bundesrats vom 2. Juli 1901, welche die bekannten Grenzzahlen enthält. Bei dem § 3 Ziffer 3 kann es sich nur um inländische Nachahmungen ausländischer Dessertweine handeln. Jm § 7 sollte es statt Teerfarbstoffe besser einfach Farbstoffe heißen. Von einer Änderung der gesetzlichen Bestimmungen in der heute vielfach geforderten Form (strenge Buchkontrolle in jedem Betriebe, Einschränkung des freien Verkehrs mit Chemikalien) hält Verf. nicht viel. Auch die Erhöhung der Strafen hindern die Weinfälschungen nicht. — In der sich daran schließenden Diskussion weist Dr. Popp-Frankfurt a. M. darauf hin, daß Weine, welche so sauer sind, daß sie ohne bedeutende Vermehrung und Zuckerung nicht konsumfähig sind, nach der herrschenden Auffassung keine Weine mehr genannt werden können. *A. Behre.*

W. Seifert: Über freie und acetaldehydschwefelige Säure und deren Wirkung auf verschiedene Organismen des Weines. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1906, **9**, 1019—1059.) Beim Einfüllen von Wasser oder Most in Gefäße, die kurz vorher mit einer überschüssigen Menge Schwefel eingebrannt wurden, wird ungefähr die Hälfte (100 mg auf ein l), beim Einfüllen von Wein mit 10 Vol.-% Alkohol in ebenso behandelte Gefäße ungefähr $^4/_5$ (160 mg auf 1 l) der vorhandenen schwefligen Säure aufgenommen. Bei dem in der Kellerwirtschaft üblichen Einfüllen des Weines in Fässer, die kurz vorher unter Verwendung von 1 g Schwefel auf 1 hl Faßraum eingebrannt wurden, nehmen Weine mit 10—12 Vol.-% Alkohol im Durchschnitt 8,2 mg schwefliger Säure im Liter auf. — Die schweflige Säure verbindet sich ungemein rasch mit dem Aldehyd des Weines, die verhältnismäßig größte Menge aldehydschwefliger Säure wird in der ersten Stunde gebildet, später verläuft die Reaktion langsamer. In jungen Weinen, die nur wenig Aldehyd enthalten, vollzieht sich die Bindung der schwefeligen Säure weniger schnell. — In manchen Weinen findet man neben großen Mengen aldehydschwefliger Säure nur einige (1—4) Milligramm freie schweflige Säure. Verf. ist der Ansicht, daß in diesen Fällen weder auf freie, noch „dissoziierte" schwefelige Säure mit Sicherheit geschlossen werden kann, da Bestandteile des Weinextraktes, vermutlich Stickstoffverbindungen, eine gewisse Menge Jod verbrauchen. — Die schweflige Säure im Wein wird zum Teil auch zu Schwefelsäure oxydiert, dagegen widersteht die aldehydschwefelige Säure als Sulfonsäure der Einwirkung des Luftsauerstoffes. Größere Mengen schwefeliger Säure verzögern die Gärung des Mostes und hindern die Entwickelung der Kahmpilze und der Essigsäurebakterien, während die aldehydschweflige Säure gegen Hefe und Kahmpilze indifferent ist und nur auf Essigsäurebakterien eine schwache Wirkung ausübt. *H. Grosse-Bohle.*

Franz Adam: Beitrag zur Kenntnis der Tamarinden und der Tamarindenweine. (Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 1905, **43**, 797—800, 821 bis 825; Chem. Zentrlbl. 1905, II, 1042.) — Eine Tamarindenprobe hatte folgende Zusammemsetzung: Extrakt 6,25 %, Invertzucker 2,50 %, Gesamtsäure (als Weinsäure) 1,45 %, Asche 0,35 %, Phosphorsäure 0,029 %. Von der Säure sind rund $^9/_{10}$ Weinsäure, welche teilweise in Form von Weinstein vorhanden ist, der Rest ist Äpfelsäure, Milchsäure und flüchtige Säuren. Dagegen konnte keine Citronensäure nachgewiesen werden, sodaß eine Erkennung von Tamarinden in Wein nicht auf den Nachweis von Citronensäure basiert werden kann, vielmehr kommen für diesen bei Verschnitt mit Traubenwein meist schwierigen Nachweis die dunkelgelbe Farbe, das Vorkommen größerer Mengen freier Weinsäure sowie eine Rechtsdrehung als Verdachtsmomente in Betracht. Ein Tamarindenwein zeigte folgende Werte: Spezif. Gewicht 0,9996, Polarisation im 200 mm Rohr + 0,6°; in 100 ccm enthielt er: Alkohol 6,73 g, Extrakt 2,723 g, zuckerfreies Extrakt 2,463 g, freie Säure (als Wein-

säure) 0,922 g, Gesamt-Weinsäure 0,681 g, freie Weinsäure 0,408 g, Weinstein 0,34 g, flüchtige Säure (als Essigsäure) 0,044 g, Glycerin 0,622 g, Asche 0,162 g, Phosphorsäure 0,0128 g. *A. Scholl.*

A. J. Ferreira da Silva: Die Beurteilung des Wasserzusatzes zu grünen Weinen. (Revista de Chimica pura e applicada 1907, **3**, 56—60.) — Ferreira Lapa hatte die grünen portugiesischen Weine nach ihrem Alkoholgehalt in drei Gruppen eingeteilt: 1. Halbreife Weine (Vinhos entre-maduros) mit 10% und mehr Alkohol. 2. Grüne Weine (Vinhos verdes) mit 7,5—9% Alkohol. 3. Sehr grüne Weine (Vinhos muito verdes oder verdascos) mit 5—7% Alkohol. — Säure- und Tanningehalt nehmen zu mit abnehmendem Alkoholgehalt. Derartige grüne Weine aus dem Minhogebiet, und zwar besonders aus der Gegend von Penafiel und Gondomar, sind, auch wenn der Alkoholgehalt kleiner als 7,5% ist, gut und gesund und dürfen nur wegen ihres geringen Alkoholgehaltes nicht als durch Zusatz von Wasser verfälscht angesehen werden. *Werner Mecklenburg.*

Bruno Haas: Mittel zur Weinbereitung und -verbesserung. (Bericht über die Tätigkeit der K.-k. landw.-chemischen Versuchsstation in Wien 1906, 64—66.) — Ein Entsäuerungspulver einer Pariser Firma erwies sich als Mischung von Kohle und Ätzkalk, der teilweise in Carbonat übergegangen war. — Citrinpulver der gleichen Firma zur Verhinderung des Umschlagens der Weine war Citronensäure. Der von der gleichen Firma vertriebene Bonificateur, der besonders schweren Weinen die fehlende Frische verleihen soll, enthält 90% Weinsäure und 10% getrocknetes Rotweingeläger. — Das Antibitterpulver dieser Firma besitzt die gleiche Zusammensetzung wie das obenerwähnte Entsäuerungspulver. — Die flüssigen Extraktstoffe No. 1 und 2 dieser Firma zur Erhöhung des Extraktgehaltes extraktarmer Weine sind künstliche Mischungen der Weinbestandteile; ihr Hauptbestandteil ist Weinsäure. — Sirop-Anti-Moisi zur Beseitigung des Faß-, Schimmel- und Mäuselgeschmackes ist gelbgefärbtes Olivenöl. — Samos, gleichfalls ein Pariser Fabrikat zur Verdeckung übermäßiger Säure und zur Trinkbarmachung herber Weine ist eine Lösung von Saccharin in Glycerin. — Rectificateur zur Beseitigung des Essigstiches ist eine verunreinigte, 40%-ige Kalilauge. — Le Narkol der gleichen Pariser Herkunft, das den Wein vor jedem Fehler und jeder Krankheit bewahren soll, erwies sich als Natriumfluorid. — Zur Entfernung schlechten Geruches und Geschmackes wird von der gleichen Firma Zusatz von Enlève goût empfohlen, eine gelbliche Flüssigkeit, die eine 25%-ige Lösung von Kaliumbisulfit darstellt. — Das Schönungsmittel Clarificant Elektro ist eine Natriumbisulfit enthaltende Lösung von unreinem Leim. *C. Mai.*

Carlo Formenti: Über die Gegenwart bemerkenswerter Mengen Arsen in einem Wein. (Boll. chim. farm. 1906, **45**, 217—221.) — In einem Wein, dessen Genuß Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatte, fand Verf. im Mittel 0,135 g Arsenigsäureanhydrid im Liter, ohne seinen Ursprung aufklären zu können. Der Wein enthielt 7,9 Vol.-% Alkohol, 2,31% Trockenextrakt, 0,75% Gesamt- bezw. 0,135 flüchtige Säuren, als Weinsäure berechnet, und 0,217% Asche. Der Nachweis des Arsens geschah in der Asche des Weines im Marsh'schen Apparat bezw. nach Gutzeit. *W. Roth.*

H. Boetticher: Ein neuer Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein. (Zeitschr. analyt. Chem. 1906, **45**, 755—758). — Verf. hat einen neuen Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein konstruiert, der einigen Übelständen des bekannten, bisher zur Bestimmung der Essigsäure verwendeten Apparates abhelfen soll. Der Apparat, der ganz aus Glas besteht, stellt einen langgestreckten Cylinder dar, dessen eingeschmolzene Röhre von oben bis etwas über den

Boden des Cylinders ragt, während sich seitlich ein birnenförmiger Ansatz befindet, welcher die Verbindung mit dem Kühler herstellt. Durch einen ebenfalls seitlich angebrachten Tubus mit eingeschliffenem Glasstopfen werden die 50 ccm Wein in den Cylinder eingefüllt. Dieser Apparat soll den Vorzug haben, daß er die sonst lästige Zusammenstellung des Apparates sowie Gummistopfen erspart, und daß er das Einhalten der bei der Destillation vorgeschriebenen 25 ccm Flüssigkeit im Destillationskolben erleichtert. In 25—30 Minuten sind 200 ccm überdestilliert. Durch diese kürzere Zeit wird eine Zersetzung der Extraktbestandteile verhindert. Der Glasapparat ruht in einem Drahtgehänge. Er ist durch die Firma Ehrhardt und Metzger Nachf. in Darmstadt zu beziehen. *A. Behre.*

K. Kuptsche: Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Wein. (Pharm. Journ. russ. 1906, 121; Pharm. Ztg. 1906, **51**, 438.) — Verf. schlägt vor, die schweflige Säure im Wein durch Brom zu oxydieren und als Schwefelsäure zu bestimmen. Vorhandene Schwefelsäure ist abzurechnen. 50 ccm Wein werden mit 15 ccm 5%-iger Natronlauge 10 Minuten stehen gelassen, dann 15 ccm konzentrierte Salzsäure und 20 ccm Bromwasser zugesetzt, nach 10 Minuten das überschüssige Brom durch Erhitzen vertrieben und die Schwefelsäure wie üblich gefällt. In einer zweiten Probe wird in stark salzsaurer Lösung die vorhandene Schwefelsäure gefällt; die Differenz beider Bestimmungen wird auf schweflige Säure umgerechnet. *G. Sonntag.*

D. Ottolenghi: Der Nachweis von Fluor im Wein. (Atti della R. Accad. dei Fisiocritici 1906, [4] **17**, Sonderabdruck.) — Verf. hat 25 Proben verschiedener Rot- und Weißweine aus der Provinz Siena von verschiedenen Jahrgängen auf ihren Gehalt an Fluor untersucht und zum Nachweis des Fluors, im Anschluß an die Untersuchungen von Treadwell (Zeitschr. analyt. Chem. 1904, **43**, 469), die Entwickelung von Fluorwasserstoff und die dadurch bedingte Glasätzung benutzt. Die Untersuchungen ergaben, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Treadwell, daß die echten Weine kein Fluor enthalten oder höchstens weniger als 1 mg in 100 ccm. In der angegebenen Weise lassen sich noch sehr kleine Mengen von Fluor, etwa noch 1 g pro hl, nachweisen, jedenfalls weit geringere Mengen als gewöhnlich zur Weinkonservierung benutzt werden. Einen Beweis dafür erbrachte Verf. dadurch, daß die fluorfrei gefundenen Weine nach Zusatz von höchstens 0,001 g Fluor noch deutlich Glasätzung zeigten. Man wird daher einen Wein, der die Fluorreaktion der Glasätzung zeigt, für einen mit Fluor versetzten erklären müssen. Allerdings wird man noch, um zu allgemeinen Schlüssen gelangen zu können — Verf. verweist auf den von Treadwell fluorhaltig befundenen angeblich reinen Malagawein — Weine aus anderen Provinzen Italiens prüfen müssen. In besonderen Fällen wird man außer der qualitativen noch eine quantitative Bestimmung vornehmen müssen. Schließlich hebt Verf. noch folgende Beobachtungen hervor: Die Fluoride werden bekanntlich vielfach als gute Desinfektionsmittel für Weinfässer, Weinflaschen und dergleichen empfohlen. Ein fluorfreier Wein, der einige Zeit in mit saurer Fluorammoniumlösung gewaschenen Fässern und dann einige Zeit in ebenso behandelten Weinflaschen aufbewahrt worden war, gab deutlich Fluorreaktion, während derselbe Wein, in fluorfreien Gefäßen aufbewahrt, sich stets als fluorfrei erwies. *W. Roth.*

Ph. Mr. Jul. Schuch: Über Formaldehyd und seine Reaktionen. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1905, 8, 1058—1060). — Zum Nachweis von Formaldehyd im Wein, welcher auch Acetaldehyd enthält, sind die Verfahren von Lindet (Violettfärbung bei Zusatz von Casein, Eisenchloridlösung, Phosphorsäure und konz. Schwefelsäure) und Niklas (Gelbfärbung mit Amidol), ferner die Prüfung mit Phenollösung und konzentrierter Schwefelsäure sowie das Verfahren von Bonnet (Rosa- bezw. Blaufärbung mit Morphin-Schwefelsäure in der Wärme) nicht brauchbar. Da-

gegen bewährte sich das Verfahren von Arnold und Mentzel (Z. 1902, **5**, 353 bis 356.) — Verf. verfährt folgendermaßen: Von 300 ccm Wein werden mit sehr kleiner Flamme und unter guter Kühlung 10 ccm abdestilliert. Vom Destillat werden 5 ccm in einem Reagensrohr mit 1,5 ccm einer Lösung von Phenylhydrazin 1 : 50 gut durchgeschüttelt, 4 Tropfen Eisenchloridlösung und 10 bis 12 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugegeben und abgekühlt. Je nach der Konzentration tritt eine rosa- bis dunkelrote Färbung ein. Die Reaktion ließ noch Formalin in Verdünnung 1 : 200 000 in Wein erkennen und wird durch Acetaldehyd, welcher Gelbfärbung gibt, nicht gestört. *A. Scholl.*

J. Leuchtmann: Der Medizinal-Ungarwein und der Tokayer. (Pharm. Ztg. 1906, **51**, 565–566.)

Paul Arauner: Medizinalweine. (Pharm. Ztg. 1906, **51**, 459—460.)

Patente.

„Sicco" Med. Chem. Institut Friedrich Gustav Sauer G. m. b. H. in Berlin: Verfahren zur Herstellung von weinartigen Getränken aus reinem, serumfreiem Hämoglobin. D.R.P. 174770 vom 11. Januar 1906. (Patentbl. 1907, **27**, 224.) — Weinartige Getränke aus reinem serumfreiem Hämoglobin werden erhalten, wenn man frisches, chemisch reines Hämoglobin in etwa gleichen Teilen Wasser löst, der Lösung den dritten bis achten Teil der Gesamtmenge Rohr- oder Fruchtzucker oder anderer unter Alkoholentwickelung vergärender Zuckerarten zufügt und mit Hefe versetzt. Es entsteht so ein weinartiges Getränk, dessen Farbe zuerst rein rot, später „portweinfarben" wird. Im letzten Drittel der Gärung setzt man der Flüssigkeit die zur Erzielung eines angenehmen, erfrischenden Geschmacks notwendige Säuremenge hinzu, zweckmäßig Weinsäure und läßt zu Ende vergären, lagern etc. Je nach Art der verwendeten Hefe erhält man einen verschiedenen Charakter des Getränkes, ähnlich wie bei den bekannten Maltonweinen. *A. Oelker.*

Zubereitung der Nahrungsmittel. — Nahrungsmittelkontrolle. Verschiedenes.

E. Krüger: Einige Probleme aus der Konservenindustrie. (Chem.-Ztg., 1906, **30**, 1043—1044.) — Ehe die Früchte, Gemüse, Fleisch usw. in die Dosen kommen, werden sie in Kesseln (meistens Kupferkesseln) abgekocht („blanchiert"). Diese Bezeichnung stammt wohl vom Kochen des Spargels, der bei dieser Gelegenheit meistens mit schwefliger Säure (!), Zitronensäure usw. gebleicht wird. Beim Blanchieren werden die Gemüse nötigenfalls gefärbt (!), Erbsen z. B. mit Kupfervitriol, und darauf nach schnellem Abkühlen in Dosen gefüllt. Die Dosen sind innen entweder verzinnt oder mit Lack (Kopal u. a.) überzogen, letzteres besonders bei Früchten mit hohem Säuregehalt. Die bisherigen Lacke genügen den Anforderungen nicht, stärkeren Säuren zu widerstehen, am Bleche fest zu haften und nicht spröde zu sein; viele Lacke lösen sich etwas und geben dem Doseninhalte einen scharfen Beigeschmack. Die verschlossenen Dosen werden in Autoklaven sterilisiert, und zwar wählt man die Temperaturen möglichst niedrig, um Qualitätsverminderungen durch zu hohes Erhitzen zu vermeiden. Bei diesem Bestreben ist man allerdings der Gefahr der mangelhaften Sterilisation ausgesetzt. Bei der Sterilisation müssen viele Dinge beachtet werden, wenn sie nicht, wie es sehr oft vorkommt, ungenügend ausfallen soll, insbesondere ist zu berücksichtigen, daß große Dosen sich im Innern schwerer erwärmen als kleine und daß der in den Autoklaven einströmende Dampf die Luft vollständig verdrängt haben muß, weil sonst bei bestimmtem Drucke nicht die entsprechende Temperatur erreicht wird. — Häufig kommt es vor, daß Dosen lange Zeit gut bleiben und dann plötzlich in kurzer Zeit verderben. Bei verdorbenen Konserven ist die Dose meistens aufgebläht („bombiert"), bei säurehaltigen Früchten können aber auch die durch Einwirkung der Säure auf das Metall entwickelten Gase die Dose auftreiben. — Im Vordergrunde des Interesses der Industrie steht heute die gesetzliche Entwickelung der Bestimmungen über Färbungs-

und Konservierungszusätze. Verf. meint, daß eine Abänderung der jetzt herrschenden Bestimmungen, nach denen z. B. künstliche Färbung mit Kupfervitriol nicht statthaft sei, mit Rücksicht auf den von Pawlow's-Petersburg nachgewiesenen Einfluß des Aussehens der Nahrungsmittel auf die Magensaftabsonderung im Interesse sowohl des Volkes (?) als der Industrie liege. [Nach Ansicht des Referenten würde es mehr im Interesse des Käufers liegen, daß die Industrie das Bleichen des Spargels und das Färben der grünen Gemüse deklarierte und Mittel, wie schweflige Säure und Kupfervitriol, dazu überhaupt nicht verwendete. Wenn Bleichen und Färben zur Regel geworden sind, wie es nach diesen Ausführungen scheint, so dürfte eine schärfere Kontrolle der Konserven nützlich sein. — Ref.] *H. Grosse-Bohle.*

W. Meigen: „Essbare Erde“ von Deutsch-Neu-Guinea. (Monatsber. d. Deutsch. geol. Gesellsch. 1905, 557—564; Chem. Zentralbl. 1906, II, 350.) — Der von den Eingeborenen gegen Magen- und Darmbeschwerden gebrauchte, fette, ockergelbe Ton, eine echte Terra rossa, riecht kampferähnlich, und schmeckt nicht unangenehm gewürzig. Unter dem Mikroskop sieht man nur Teilchen eines mit brauner Farbe durchsichtigen, schwach doppeltbrechenden Minerals; mit Kaliumpermanganat oxydierbare organische Stoffe sind höchstens in Spuren vorhanden. Die Analyse ergab 32,83 % Kieselsäure, 34,03 % Tonerde, 13,94 % Eisenoxyd, 0,38 % Kalk, 0,23 % Magnesia, 19,03 % Glühverlust, 5,41 % Wasser bei 110°. Von mit Wasserdampf flüchtigen Stoffen konnte nur 0,014 % Ammoniak nachgewiesen werden. Die mineralogische Zusammensetzung wurde zu 71,8 % Kaolin, 11,6 % Hydrargillit, 14,7 % Eisenoxyd und einem Rest von Calcium- und Magnesiumsilikaten ermittelt. Wahrscheinlich ist die Erde gleich der Terra rossa des Karstes, das Verwitterungsprodukt von Kalksteinen. *G. Sonntag.*

G. Schuchardt: Nahrungsmittelkontrolle. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1194.)

Zielstorff: Aus der Praxis der Nahrungsmittelkontrolle. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1263.)

Vaubel: Über Geheimhaltung von Untersuchungsmethoden. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1906, **12**, 430—431.)

Georg Lebbin: Speise und Trank im Zeitalter Homer's. (Pharm. Ztg. 1906, 51, 698—700.)

Patente.

Johannes Preiß in Kopenhagen: Verfahren zur Sterilisierung von Flüssigkeiten mittels stark absorbierbaren Lichtes. D.R.P. 175044 vom 29. Oktober 1903. (Patentbl. 1907, 27, 2375.) — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß die zu sterilisierende Flüssigkeit um eine stark aktinische Lichtquelle derart verteilt wird, daß sich die Lichtquelle praktisch im Zentrum ihrer Hauptemissionsebene, in dieser also in überall gleichem Abstand von der Flüssigkeitsschicht befindet, so daß die Strahlen überall im wesentlichen senkrecht auf die Flüssigkeitsschicht auffallen. Die letztere wird hierbei möglichst dünn gemacht. Auf diese Weise wird eine vollkommene und überall gleichmäßige Durchstrahlung und damit eine entsprechende Sterilisation erzielt. Außer zum Sterilisieren kann das vorbeschriebene Verfahren auch dazu benutzt werden, an und für sich beabsichtigte Vorgänge, die auf der Tätigkeit von Bakterien, Pilzen, Hefe etc. beruhen, zu beliebigen Zeitpunkten zu unterbrechen.

Dr. Leopold Sarason in Hirschgarten bei Berlin: Verfahren zum Entkeimen von pflanzlichen und tierischen Säften. D.R.P. 177542 vom 10. April 1904. (Patentblatt 1907, 28, 160.) — Nach vorliegendem Verfahren sollen tierische oder pflanzliche Säfte, z. B. Milch, Fruchtsäfte u. s. w., auch in großen Mengen auf einmal, bei einer Temperatur, welche die biologischen Eigenschaften und den Wohlgeschmack der betreffenden Flüssigkeiten nicht verändert, also je nach der Natur und dem Keimgehalt der in Frage kommenden Flüssigkeiten zwischen 60 und 70° C bequem, schnell und zuverlässig entkeimt werden. Zu diesem Zweck wird sterile, entsprechend erwärmte Luft mittels geeigneter Vorrichtungen während längerer Zeit durch die betreffende Flüssigkeit geblasen, wobei unter fortwährender Bewegung der letzteren eine in allen Teilen gleichmäßige Erwärmung und infolgedessen eine Entkeimung zustande kommt. Z. B. werden auf diese Weise Tuberkelbacillen in Milch durch einstündiges Hindurchleiten auf 68° C erwärmter Luft sicher abgetötet. *A. Oelker.*

Abwasser.

S. K. Dziergowski: Zur Frage der biologischen Reinigung der Abwässer. (Zentralbl. Bakteriol. I. Abt. Ref. 1904, **35**, 465—467.) — Verf. teilt folgende Ergebnisse der Arbeiten der biologischen Versuchsstation in Zarskoje Selo mit: Die geschlossene Faulkammer arbeitet unter den dortigen klimatischen Verhältnissen das ganze Jahr völlig regelrecht, so daß eine Verunreinigung derselben durch Ansammlung der Sedimente nicht stattfindet. Das Verteilungsbassin muß möglichst oft entleert werden, weil sich sonst in ihm Rückstände absetzen, die die Filter verunreinigen. Als Filtermaterial eignet sich am besten Koksschlacke und zwar in der Korngröße 10—15 mm für das erste, 7—10 mm für das zweite, 3—7 mm für das dritte Oxydationsbecken. Die geeignetste Schichthöhe beträgt 5 Fuß. Die Oxydatoren arbeiten besser bei drei- bis viermaliger als nur einmaliger Füllung am Tage. Eine einstündige Füllperiode hat sich als am vorteilhaftesten erwiesen. Die Jahreszeiten wirken auf die Funktion der Filter selbst im unverdeckten Zustande nicht ein. Bei dreimaliger Füllung der Oxydatoren am Tage wurden bei einer Filterhöhe von drei Fuß folgende Abnahmen (in %) festgestellt:

	I. Füllung	II. Füllung	III. Füllung
Oxydierbarkeit	57,1	82,6	92,4
Freies Ammoniak	50,0	95,0	98,6
Albuminoid-Ammoniak . . .	49,4	95,0	98,8

Das abfließende Wasser besaß eine bessere chemische Zusammensetzung als das der Newa. Die bakteriologische Untersuchung ergab folgendes: Die Zahl der Aeroben ist in den Oxydatoren größer als in der Faulkammer; mit den Anaeroben verhält es sich umgekehrt. Der dritte Oxydator enthält nur wenige Bakterien. Gelatine verflüssigende Bakterien sind am zahlreichsten in der Faulkammer. Von pathogenen Darmbakterien halten sich in der Faulkammer Typhusbakterien 15 Tage, Cholerabakterien 2 bis 3 Wochen lebend. Die Desinfektion des geklärten Wassers erfolgt am besten mit Chlorkalk. *A. Spieckermann.*

W. J. Dibdin: Neue Verbesserungen bei der biologischen Behandlung der Abwässer. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 414—418.) — Die Verbesserung besteht im wesentlichen aus der Verwendung von Schiefer in horizontalen Lagen beim Aufbau der Oxydationskörper. Verf. berichtet über die an verschiedenen Orten hiermit gemachten Erfahrungen, die als gut zu bezeichnen sind. Wenn das Verfahren auch noch verbesserungsfähig ist, so kann doch schon gesagt werden, daß durch die Verwendung von Schiefer die Schwierigkeit der Verschlammung gehoben wird und das resultierende Abwasser für die weitere Reinigung gut vorbereitet wird. Bezüglich der technischen Anordnung sei auf das Original hingewiesen. *C. A. Neufeld.*

Schury und **Bujard:** Der Torfklärversuch der Stadt Stuttgart in der Kohlenbreikläranlage zu Tegel bei Berlin. (Mitteil. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseitigung 1907, 8, 114—145.) — Die Stadt Stuttgart führt seit längerer Zeit Versuche aus, um das zweckmäßigste Verfahren zur Beseitigung ihrer Abwässer ausfindig zu machen. Der vorliegende Versuch ist auch in dieser Richtung erfolgt und zwar an der Kohlenbreikläranlage in Tegel. Als Klärmaterial wurde oberschwäbischer Torf verwandt. Verff. beschreiben zunächst ausführlich die Tegeler Anlage. Die Abwässer fließen in einen 6 m tiefen Pumpenschacht, von wo sie in ein 0,6 m tiefes Misch-Gerinne gehoben werden, in dem auf ein cbm mindestens 2 kg Kohlenbrei und die Chemikalien (Tonerde- und Eisensulfat) zugegeben werden. Die Mischung wird dadurch erreicht, daß das Abwasser gezwungen ist, in vielen Windungen um die quer zur Richtung des Gerinnes eingebauten kleinen

Zungenmauern zu fließen. Das Gerinne läuft aus in 2 Verteilungskanäle, die das Abwasser den Klärtürmen zuführen, durch eine außen herumgeführte Rinne vermittels langer bis auf den Boden der Türme reichender Rohre. Durch Vakuum wird dann das Wasser in die Türme gehoben und fließt von dort durch ein Netz von Abflußrinnen dem öffentlichen Gewässer zu. Die maximale Durchflußgeschwindigkeit beträgt 1 mm in der Sekunde. Der in den Türmen sich absetzende Schlamm, wird durch eine Vakuumpumpe in die Schlammkessel gesaugt und von dort in Filterpressen gedrückt und entwässert. Der gepreßte Schlamm wird an der Luft nachgetrocknet und dann zum Heizen der Maschinen verwandt. Der Betrieb wird geleitet durch einen Betriebsführer mit 8 Arbeitern. Die gesamten Betriebskosten betragen pro Kopf der Einwohner jährlich 3,22 M. Der Torfbreiklärversuch wurde am 25. Mai 1904 ausgeführt. Die auf einen cbm Abwasser zugesetzte Torfmenge schwankte zwischen 1,42—3,64 kg, die Chemikalienmenge von 216—320 g auf 1 cbm. Das ungeklärte und das geklärte Abwasser wurden eingehend untersucht. Ferner wurden die zur Klärung verwendeten Materialien, der Klärschlamm und die Ascherückstände nach verschiedenen Gesichtspunkten hin der chemischen Untersuchung unterworfen. Der Versuch ergab, daß oberschwäbischer Torf sich gut eignete für die Klärung städtischer Abwässer. Die durchschnittliche Abnahme der suspendierten Stoffe betrug 93 %, die der gelösten organischen Stoffe 65 %. Ein Nachfaulen des Reinwassers trat nur bei den Proben ein, die geringen Klärmittelzusatz erfahren hatten. Der erhaltene Schlamm läßt sich ohne Schwierigkeiten pressen und trocknen und brennt ohne Zusatz eines anderen Brennmaterials. Die Beseitigung der Rückstände stößt also auf keine Schwierigkeiten, ohne Zweifel ein großer Vorzug des Verfahrens. Der Torf enthielt 15—18 % Trockensubstanz; der nutzbare Heizwert war 4019 und bei der Braunkohle 3940 Kal. pro kg. Die Zusammensetzung der Schlammarten in verschiedenen Zuständen ergibt sich aus folgenden Zahlen:

	Braunkohlenschlamm	Torf-Klärschlamm
Ungepreßt	95,7 % Wasser	96,8 % Wasser
Gepreßt	43 „ „	77,6—74,2 % Wasser (82 schlecht)
Getrocknet zum Heizen . . .	30 „ „ (85 schlecht)	46,7 % Wasser „ „
Heizwert des Trockenmaterials	4083 Cal.	3440 „ „ „ „

Beim Vergasen des Schlammes resultierte ein brauchbares Kraftgas mit 4178 Kal. Heizwert, dessen Herstellungskosten aber 20 Pfg. pro cbm betragen würden. Trotz dieser im allgemeinen günstigen Ergebnisse, hat sich die Stadt Stuttgart dennoch entschlossen, eine mechanische Kläranlage zu bauen. *J. Tillmans.*

C. Steuernagel und **H. Große-Bohle:** Untersuchungen über den Einfluß der Niederschläge und der Abwässer auf die Zusammensetzung des Rheinwassers bei Köln. (Mitteil. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseitigung 1907, 8, 58—98.) — Verff. geben zunächst eine Übersicht über die Ergebnisse früherer chemischer Rheinwasseruntersuchungen. Egger (Zweiter Rechenschaftsbericht des chemischen Untersuchungsamtes für die Provinz Rheinhessen, Mainz 1885) fand, daß die Rückstandsmengen des Rhein- und Mainwassers im umgekehrten, die suspendierten Stoffe im geraden Verhältnis zu den Pegelständen stehen und daß die durch Regengüsse oder Schneeschmelze bewirkte Verdünnung des Wassers keine Änderung in den gegenseitigen Mengenverhältnissen der gelösten Stoffe mit sich bringt. Amthor und Zink (Untersuchungen des Rheinwassers bei Straßburg, Sonderabdr. 1894) untersuchten 1 Jahr lang (März 1903 — März 1904) das Rheinwasser bei Straßburg; Salomon (Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin und öffentl. Sanitätswesen, 1901, **21**, Supplement) an mehreren Tagen im Oktober und November bei Koblenz. Aus den von Ohlmüller (Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 1903, **20**, 258) bei Mainz im Jahre 1900 und 1901 an 3 Tagen

vorgenommenen Untersuchungen ergab sich, daß das Verhältnis zwischen suspendierten organischen und gesamten suspendierten Stoffen fast immer konstant war. Die Mainzer Sielwässer ließen sich im Rhein nur andeutungsweise erkennen. Dieses letztere Ergebnis hatten auch die von Geussen und Loock (Mitteil. d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseitigung 1904, 2, 99) bei Düsseldorf ausgeführten Untersuchungen, die im übrigen nach Verff. verschiedene Unregelmäßigkeiten aufweisen. Sonstige Rheinwasseruntersuchungen wurden ausgeführt von Rubner und Schmidtmann (Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt. 1903, 20, 338), die am 21. Juni auf der Strecke von Rennersdorf bis Worms ausgeführt wurden und von K. B. Lehmann (Verhandlungen der Phys.-chem. Gesellschaft zu Würzburg, 1903, 25, No. 8) am 18. Oktober 1902 bei Mannheim. Die Probenentnahme geschah bei den Untersuchungen der Verff. in der Weise, daß vom Nachen aus mit Hilfe eines besonderen Apparates im linken, mittleren und rechten Stromdrittel je 30 Einzelproben und zwar 10 aus der oberen Wasserschicht, 10 in mittlerer Wassertiefe und 10 vom Grunde genommen wurden. [Ref. benutzte bei seinen Mainwasseruntersuchungen zur Erzielung einer Durchschnittsprobe eine etwa 2 m lange eiserne Röhre, die unten geschlossen ist auf der ganzen Oberfläche aber rundherum Löcher besitzt. Diese Röhre ist an der Außenwand des Nachens in der Weise locker befestigt, daß sie senkrecht in den Fluß hineintaucht. Oben ist sie an eine im Nachen aufgestellte kleine Pumpe angeschlossen. Während der Nachen quer über den Fluß fährt, wird möglichst im gleichen Tempo fortgesetzt die Pumpe in Bewegung gesetzt und so das Wasser gleichmäßig aus der ganzen Breite des Flusses und aus allen Tiefen in ein großes Gefäß gepumpt, aus dem dann die Durchschnittsprobe für die Untersuchung entnommen wird.] Die Probenentnahme oberhalb des Einflusses der Kölner Sielwässer erfolgte 300 m stromaufwärts bei Stammheim, unterhalb 4 km stromabwärts bei Leverkusen. Die Untersuchung erstreckte sich auf Abdampfrückstand, Glührückstand, Glühverlust (bei 100 und 110° getrocknet) suspendierte Stoffe (direkt) und deren Glührückstand und Glühverlust, Oxydierbarkeit (Kubel), Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure (nach Noll in etwa 19—12-fach konz. Lösung), Sauerstoff und Sauerstoffzehrung und verschiedentlich auch Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Kieselsäure. Ferner wurden einige Proben bakteriologisch untersucht und Bestimmungen über die Gesamtmenge der vom Rhein in der Zeiteinheit durch den Querschnitt geführten Stoffe angestellt. Ihre Ergebnisse fassen Verff. wie folgt zusammen: 1. Die Menge der suspendierten Stoffe ist unter allen Bestandteilen des Rheinwassers den größten Schwankungen unterworfen. Sie nimmt mit dem Ansteigen des Wasserstandes zu, und zwar um so stärker, je rascher der Strom steigt, d. h. je beträchtlicher die Menge der Niederschläge im Stromgebiet ist. Heftige Niederschläge (Wolkenbrüche, Unwetter) bewirken eine besonders starke Zunahme der suspendierten Stoffe, auch wenn sie nur eine geringe Ausdehung haben und daher den Wasserstand nur mäßig erhöhen. Mit dem Fallen des Wasserstandes nimmt die Menge der suspendierten Stoffe wieder ab, bei sehr niedrigen Wasserständen ist sie am geringsten. 2. Die suspendierten organischen Stoffe nehmen durchweg in demselben Verhältnisse zu und ab wie die gesamten suspendierfen Stoffe. 3. Der Abdampfrückstand (des filtrierten Wassers) wird von der Bewegung und der Höhe des Wasserstandes wenig beeinflußt. Nur bei sehr hohen Wasserständen ist er wesentlich niedriger, bei sehr niedrigen wesentlich höher. 4. Die Oxydierbarkeit des filtrierten Wassers bezw. der Gehalt an gelösten organichen Stoffen zeigt nur geringe Schwankungen. Bei sehr hohen Wasserständen nimmt sie meistens etwas zu, bei sehr niedrigen hat sie dagegen nur eine mittlere Höhe. Im Winter ist sie durchweg größer als im Sommer. 5. Ammoniak ist im Rheinwasser nur in außerordentlich geringen Mengen vorhanden, sodaß es häufig im ursprünglichen — nicht konzentrierten — Wasser nicht nachweisbar ist. 6. Salpetrige Säure fehlt im Rheinwasser. 7. Salpetersäure ist stets vorhanden. Ihre Menge bewegt sich zwischen 1,3 und 4,7 mg

im Liter; sie ist nahezu unabhängig vom Wasserstande, dagegen im Winter stets größer als im Sommer. 8. Der Chlorgehalt hält sich in mäßigen Grenzen; er ist, wie der Abdampfrückstand, bei sehr niedrigen Wasserständen am größten, bei sehr hohen am geringsten; bei den dazwischen liegenden Wasserständen verhält er sich unregelmäßig. Im Winter ist er größer als im Sommer. 9. Das Rheinwasser ist mit Sauerstoff stets annähernd gesättigt, im Sommer nicht selten übersättigt. Die Sauerstoffzehrung ist sehr gering. 10. Die Bakterienzahl des Rheinwassers ist nach den noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen bei höherem Wasserstande meistens bedeutend höher als bei niedrigem. 11. Das Kölner Kanalwasser übt auf die chemische Zusammensetzung des Rheinwassers keinen merklichen Einfluß aus; es läßt sich nach 4 km langem Laufe höchstens andeutungsweise durch eine minimale Erhöhung einzelner Bestandteile oder der Sauerstoffzehrung erkennen. Die Bakterienzahl wird dagegen durch das Abwasser deutlich vermehrt, jedoch sind die natürlichen Schwankungen der Keimzahl des Rheinwassers vielfach größer. 12. Die Gesamtmengen der vom Rhein in der Sekunde durch den Querschnitt geführten Stoffe sind für alle Bestandteile bei den niedrigsten Wasserständen am geringsten und steigen und fallen mit dem Strome, jedoch in verschiedenem Verhältnisse. 13. Die chemische Zusammensetzung des Rheinwassers wird durch die in den Strom an zahlreichen Stellen eingeleiteten Abwässer nicht nachweisbar beeinflußt, weil die Wassermasse des Rheins zu gewaltig ist. In 6 Tabellen ist das gesamte Zahlenmaterial niedergelegt und in 5 Tafeln sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. *J. Tillmans.*

W. G. Savage: Bakteriologische Untersuchung des Bodenschlammes als Indikator für Flußverunreinigungen. (Journ. of Hygiene 5, 146; Zentralbl. Bakteriol. I. Abt., Ref. 1905/6, **37**, 727.) — Veranlassung zu den Untersuchungen waren die nach Austerngenuß häufig auftretenden Typhusepidemien. Verf. hält die bakteriologische Untersuchung der Muscheln und des Wassers für unzureichend, da erstere sich auf Stichproben beschränkt, letztere an der Mündung zu sehr von Ebbe und Flut abhängig ist. Er hat daher den Schlamm des Flusses an verschiedenen Stellen vor Zulauf städtischer Abwässer bis zur Mündung auf Bacterium coli und Streptokokken untersucht. Im ganzen stimmten die Ergebnisse gut mit den zu erwartenden Verunreinigungen überein. Ein Einfluß der Jahreszeit war nicht zu erkennen. Bacterium coli, in Schlamm künstlich eingebracht, verminderte sich schnell, sodaß hohe Keimzahlen auf frische Verunreinigungen hinweisen. Typhusbazillen gingen in sterilisiertem Flußschlamm in 50—60, in nicht sterilisiertem in etwa 35 Tagen zugrunde. *A. Spieckermann.*

Emmerich: Verwendung und Reinigung der Abwässer, insbesondere der Schnitzelpreß- und Diffusionswässer. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**, 740—750.) — Nach einer Besprechung der neueren Verfahren zur Unschädlichmachung der Zuckerfabriksabwässer kommt Verf. zu nachstehender Zusammenfassung: Gestattet es die Wasserführung des Vorfluters, daß ihm Abwässer zur Selbstreinigung zugeführt werden können, so ist die Reinigung auf mechanisches Absitzenlassen und Zurückhalten suspendierter organischer Schwebestoffe zu beschränken, gestattet es die Wasserführung des Vorfluters nicht, so sind 1. die Abwässer möglichst getrennt im Turnus zu verwenden und ist die intensive Reinigung auf die Diffusions- und Preßwässer zu beschränken, 2. die suspendierten Stoffe aus allen Abwässern durch geeignete Fangvorrichtungen zu entfernen, 3. ist die Reinigung der Abwässer nur durch ein auf richtig geleiteter Gärung, Rieselung oder Bodenfiltration beruhendes Verfahren vorzunehmen. Die künstlichen biologischen Verfahren sind nicht zu empfehlen. 4. Ist für Bodenfiltration und Rieselzwecke kein geeignetes Terrain zu beschaffen, so ist als Aushilfe die Rückführung der Diffusions- und Preßwässer nach einem der neueren Verfahren anzuraten. *G. Sonntag.*

C. Ch. Ahlum: Eine Abänderung der volumetrischen Bestimmung freier Säure in Gegenwart von Eisensalzen. (Proc. Chem. Soc. 1906, **22**, 63—64.) — Bei der Titration freier Säure in Gegenwart von Eisensalzen lassen sich bekanntlich Indikatoren nicht verwenden. Verf. macht nun eine derartige Titration dadurch möglich, daß er das Eisen zunächst aus der Lösung entfernt. Zu diesem Zweck wird das Eisen mittels Mononatriumphosphat gefällt, der Niederschlag (Eisenphosphat) abfiltriert und das Filtrat mit N.-Natronlauge titriert. — Bei der Umsetzung des Ferrisalzes mit dem Mononatriumphosphat wird aber eine bestimmte Menge Säure in Freiheit gesetzt gemäß den Gleichungen:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,NaH_2PO_4 = 2\,FePO_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2SO_4$$
$$Fe_2Cl_6 + 2\,NaH_2PO_4 = 2\,FePO_4 + 2\,NaCl + 4\,HCl.$$

Die Menge dieser Säure ist derjenigen des vorhandenen Ferrisalzes direkt proportional und man findet daher die in der Lösung tatsächlich vorhanden gewesene freie Säure, indem man die Menge des vorhandenen Ferrisalzes vor der Titration bestimmt und die derselben äquivalente Menge Säure von der durch Titration gefundenen abzieht. — Eine vom Verf. aufgestellte Tabelle über eine Anzahl von Bestimmungen freier Säure in Mischungen aus bekannten Mengen Ferrisulfat und Schwefelsäure läßt erkennen, daß die Methode sehr genaue Ergebnisse liefert. — Calcium-, Magnesium- und Ferrosalze beeinflussen die Bestimmung in keiner Weise; die Methode ist daher besonders für die Analyse natürlicher Wässer, welche Eisensalze und freie Säure enthalten, geeignet. *A. Oelker.*

Adalbert Segin: Zur Bestimmung der Oxydierbarkeit der suspendierten Stoffe und des Chlorgehaltes in Abwässern. (Pharm. Zentralhalle 1906, **47**, 291—298.) — Verf. findet in einer Reihe von Versuchen, daß bei der Oxydierbarkeitsbestimmung eine Erhöhung des Permanganatzusatzes bei denjenigen Flüssigkeiten, die viel organische Stoffe enthalten, wie Abwasser, auch eine Erhöhung des Permanganatverbrauches verursacht, während bei Flüssigkeiten mit wenig organischen gelösten Stoffen dies nicht der Fall ist. Im ersten Fall findet die größere Menge zugesetzten Permanganats noch genügend viel organische Stoffe, auf die es einwirken kann vor, während im anderen Falle die organischen Substanzen schon bei geringem Permanganatzusatz völlig oxydiert werden. Bei einem Leitungswasser stieg der Verbrauch an Permanganat bei höherem Zusatz nicht oder kaum, in deutlicherem Maße war dies jedoch schon bei Brunnenwässern der Fall, während die Steigerung bei Kanalwässern sehr erheblich ist. Bei verdünnten Kanalwässern war die Steigerung gering, bei verdünntem Harn sehr erheblich. Sehr erhebliche Unterschiede ergaben sich, wenn Verf., nachdem die Mischung schon eine Zeit lang siedete, noch Permanganat zufließen ließ, während die Unterschiede geringfügiger waren, wenn während des Siedens die gleiche Menge Permanganat nach verschiedenen Zeiten zugegeben wurde. Eine Überschreitung der Siedezeit bis zu fünf Minuten erwies sich, ebenso wie ein längeres Stehen des Permanganatgemisches in der Kälte als ziemlich belanglos. Bei Parallel-Bestimmungen der suspendierten Stoffe von Abwasser nach der direkten und indirekten Methode findet Verf. bei Anwendung der letzteren höhere Werte. Er trocknet in beiden Fällen bei 120° (2½—3 Stunden) und hält die direkte Methode für zweckmäßiger und zuverlässiger. [Auch nach meinen Erfahrungen liefert die direkte Methode etwas bessere Ergebnisse. Immerhin ist jedoch die indirekte Methode bei sorgfältiger Ausführung für die gewöhnlichen Zwecke der Abwasseranalyse hinlänglich genau und ihre Anwendung empfiehlt sich schon aus dem Grunde, weil ja meistens auch die gelösten Stoffe bestimmt werden müssen. Ein Trocknen bei 120° halte ich für unzweckmäßig, da bei dieser Temperatur sicherlich eine Reihe von organischen Stoffen zerstört wird. Meines Erachtens trocknet man am zweckmäßigsten 4—5 Stunden bei 100°, da dann der Abdampfrückstand niemals verfärbt erscheint und das im Abdampf-

rückstand verbleibende Krystallwasser nur einen unbeutenden Fehler verursacht, der auf alle Fälle geringer ist, als der durch eine Zersetzung der organischen Stoffe bedingte Fehler. — Ref.] Verf. findet ferner, daß die Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak die Bestimmung des Chlors nach Mohr nur in unbedeutendem, praktisch nicht in Betracht kommenden Maße beeinflußt. *J. Tillmans.*

H. Schreib: Fortschritte in der Reinigung der Abwässer. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1111—1114.)

E. Wagmann: Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage und ihre Bedeutung für die Textilveredlungsindustrie. (Färberztg. 1906, **17**, 222—226; Chem. Zentrbl. 1906, II, 719.)

Tjaden und **Graepel**: Die Bremischen Abwässer und ihre Beseitigung. (Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1907, **25**, 1—76.)

Loeffler und **Kerp**: Gutachten des Reichsgesundheitsrates, betreffend die Reinigung der Kanalisationswässer der Stadt Harzburg in einer nach dem biologischen Verfahren eingerichteten Kläranlage und die Einleitung der gereinigten Abwässer in die Radau. (Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1907, **25**, 77—98.)

R. Lauterborn: Bericht über die Ergebnisse der vom 2.—14. Oktober 1905 ausgeführten biologischen Untersuchung des Rheines auf der Strecke Basel-Mainz. (Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1907, **25**, 99—139.)

Marsson: Bericht über die Ergebnisse der vom 14.—21. Oktober 1905 ausgeführten biologischen Untersuchung des Rheines auf der Strecke Mainz bis Coblenz. (Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1907, **25**, 140—163.)

Ohlmüller: Gutachten des Reichsgesundheitsrates über den Einfluß der Ableitung von Abwässern aus Chlorkaliumfabriken auf die Schunter, Oker und Aller. (Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1907, **25**, 259—415.)

Schoenfelder: Die städtische Abwässer-Kläranlage von Elberfeld-Barmen. (Mittlg. a. d. Prüf.-Anst. f. Wasservers. u. Abwasserbes. 1907, **8**, 20—57.)

K. Reichle und **K. Dost**: Über Schlammverwertung durch Vergasung, insbesondere beim Rothe-Degener'schen Kohlenbreiverfahren. (Mittlg. a. d. Prüf.-Anst. f. Wasservers. u. Abwasserbes. 1907, **8**, 146—175.)

Gebrauchsgegenstände.

Mineralöle.

J. Marcusson: Zur Entstehung des Erdöls. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 788—789.) — Walden kommt zu dem Schlusse (Z. 1907, **13**, 506), daß die Entstehung des Erdöles aus vegetabilischen Substanzen wahrscheinlicher sei, als die Bildung aus animalischen Stoffen. Von tierischen Stoffen führt Walden Wollfett und Fischfett an. Ersteres dürfte für die Entstehung des Erdöls kaum in Betracht kommen. Fischfett ist ebenso wie Cholesterin, das wahrscheinlich seine Aktivität bedingt, linksdrehend. Dieser Umstand spricht scheinbar gegen die Höfer-Engler'sche Theorie. Demgegenüber ist aber zu berücksichtigen, daß Cholesterin unter Bedingungen, wie sie bei der Entstehung des Erdöls gegeben waren, leicht in rechtsdrehende Stoffe übergehen kann. So erhielt der Verf. beim Erhitzen von Cholesterin bei gewöhnlichem Druck unter Wasserabspaltung ein öliges, stark rechtsdrehendes, vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Destillat ($\alpha_D = + 18,9^0$). Nach Neuberg (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 1045) vermögen die Proteine tierischer Herkunft rechtsdrehende Spaltungsprodukte zu liefern. Demnach können zwei große im tierischen Organismus vorkommende Körpergruppen, die Fette und die Eiweißkörper, obwohl an sich linksdrehend, sehr wohl die Rechtsdrehung des Erdöls bedingen. Zu einer Bevorzugung der Annahme, das Erdöl sei aus vegetabilischen Substanzen entstanden, dürften daher weder der Zahl der in Frage kommenden aktiven Stoffe, noch ihrem Drehungsvermögen nach genügende Anhaltspunkte vorliegen. Nach Walden ist die Engler'sche Theorie

der Entstehung des Erdöls aus Fetten nur annehmbar, wenn es gelänge, aus Fetten aktive Naphta zu gewinnen. Diese Forderung ist bis zu einem gewissen Grade erfüllt, sie wird vom Verf. weiter verfolgt. Der Verf. hat bereits früher (Z. 1905, **10**, 705) auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, daß auch bei der Bildung von Rohpetroleum aus Fetten in der Natur in den meisten Fällen schmierölartige Stoffe zu einem früheren Zeitpunkte als petroleumartige gebildet sein müßten, während bisher nach C. Engler meistens angenommen wurde, daß zunächst leichte Öle, das „Protopetroleum", gebildet seien, die sich dann teilweise zu schmierölartigen Stoffen kondensiert hätten. Verf. führt näheres zur Begründung seiner Auffassung aus.

C. A. Neufeld.

M. A. Rakusin: Über den Cholesteringehalt der Fette und Erdöle und den wahrscheinlichen genetischen Zusammenhang zwischen denselben. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1041—1042.) — Bekanntlich steigt das Drehungsvermögen der Erdölderivate mit ihrem spezifischen Gewichte, mithin auch mit ihrem Siedepunkte, ihrer Viskosität, Farbe und, was besonders auffallend ist, mit ihrem Molekulargewichte. Die Aktivität der Mineralöle trägt also einen scheinbar additiven Charakter. Schon früher gelangte Verf. zu der Annahme, daß in sämtlichen Destillaten des Erdöles eine aktive Substanz aufgelöst sein muß, und daß der Gehalt an dieser Substanz (es können auch mehrere sein) mit dem spezifischen Gewichte des Destillates zunimmt. Diese Annahme hat sich insofern bestätigt, als es dem Verf. vor kurzem festzustellen gelang, daß die erwähnte Substanz, wesentlich aus Cholesterin und seinen Zersetzungsprodukten besteht, und daß also die diesbezüglichen Annahmen Marcusson's (Z. 1905, **10**, 705) vollkommen richtig sind. Es stellte sich nämlich heraus, daß die meisten Erdöldestillate die schönen Cholesterinreaktionen von Tschugajeff (Arch. russes de Pathol., de Méd. clinique et de Bactériologie, 1900) namentlich entweder mit Trichloressigsäure oder mit organischen Säurechloriden in Gegenwart von $ZnCl_2$ geben; von den Säurechloriden wählte er das Acetylchlorid. Die Tschugajeff'schen Reaktionen sind folgende:

No.	Reagentien	Färbungen	Bedingungen der Reaktion:
1.	Acetylchlorid + $ZnCl_2$	grellrot, mit grüner Fluoreszenz	Nötigenfalls Erwärmen und vollkommene Abwesenheit von Wasser, da letzteres, ebenso wie Alkohol u. s. w., die Flüssigkeiten entfärbt (zersetzt).
2.	Butyrylchlorid + $ZnCl_2$	ebenfalls (Färbung noch schöner)	
3.	Benzoylchlorid + $ZnCl_2$	dunkelviolett	
4.	Phtalylchlorid + $ZnCl_2$	indigoblau	
5.	Trichloressigsäure	hellrosa bis himbeerrot	

Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt etwa 1:80000.

Der Verf. hat mit verschiedenen optisch aktiven Fetten und Erdölen diese Reaktionen ausgeführt und gelangt dabei zu interessanten Ergebnissen. Im Tierreich weisen Lebertran und Lanolin bedeutende optische Aktivität auf, die wahrscheinlich wesentlich auf Cholesterin bezw. Isocholesterin zurückzuführen ist. Der Gehalt läßt sich sowohl aufgrund der Ablenkung als auch der Färbung bei den Cholesterinreaktionen ermessen. Im Pflanzenreich scheint nur das Palmöl einen Phytosteringehalt aufzuweisen. [? — Ref.] Sesamöl und Ricinusöl geben keine Cholesterinreaktionen. Crotonöl gibt beim Erwärmen unbestimmte Färbungen, die eher auf zufällige Verunreinigungen zurückzuführen sein dürften. Von den Mineralölen enthalten fast alle hochsiedenden ausnahmslos Cholesterinprodukte, in manchen Fällen ist die Färbung bei den Cholesterinreaktionen der des weißen bezw. gelben Lebertrans täuschend ähnlich. Es steht also fest, daß die Färbungen, mithin auch der Cholesteringehalt mit steigendem spezifischen Gewicht der Destillate, mithin auch mit steigendem Siedepunkte, steigender Viskosität u.s.w. zunehmen. Bei rascher Arbeit kann der Cholesteringehalt sogar kolorimetrisch ermittelt werden. In den amerikanischen Schmierölen tritt die

Existenz razemisierter Cholesterinprodukte besonders deutlich hervor; trotz der etwa achtmal kleineren Rotationskonstanten weisen diese nicht minder intensive Cholesterinfärbungen auf als die kaukasischen. Diese Tatsache ist von höchster Bedeutung für die physikalisch-chemische Geologie des Erdöles. Der Verf. zieht aus seinen vorläufigen Versuchen folgende Schlußfolgerungen: 1. Der Cholesteringehalt der Erdölderivate bietet einen nochmaligen deutlichen Beweis für den organischen Ursprung der Erdöle an mehreren Fundorten des Erdballs. Dieser Ursprung würde sich vielleicht auf Tiere und speziell Fische im Sinne Engler's zurückführen lassen, wofür nicht nur chemische Belege, sondern vielleicht auch geographische u. a. vorhanden sind. Der Verf. hält aus verschiedenen Gründen den gemischten Ursprung des Erdöls (Pflanzen und Tiere) für wahrscheinlicher. 2. Das geringe Drehungsvermögen pennsylvanischer Erdölderivate läßt sich nur auf die Anwesenheit razemisierten Cholesterins zurückführen. 3. Ein synthetisches Erdöl kann nur dann Ansprüche auf Bedeutung machen, wenn es folgenden in unseren Laboratorien nur schwer zu erzielenden Komplex von Eigenschaften besitzt: a) Das optische Drehungsvermögen; b) die Undurchdringlichkeit für den polarisierten Lichtstrahl in verdünnten Lösungen (Tyndall's Phänomen); c) den Cholesteringehalt, der sich entweder an dem Drehungsvermögen oder an den charakteristischen Reaktionen kennzeichnet; d) den Dichroismus, der unter Umständen auch latent auftreten kann, d. h. nur in verdünnten Lösungen, wie z. B. bei manchen schwarzen, goudronartigen Erdölen. Auch ist der Gehalt mancher Erdöle an Organogenen (also Sauerstoff in Form von Cholesterin und Naphtensäuren, Schwefel, Phosphor und Stickstoff in Form von organischen Basen) durchaus nicht zu unterschätzen. Fehlt dem synthetischen Produkt die eine oder andere obiger Eigenschaften, so müssen wir zugeben, daß es sich dem natürlichen Erdöl mehr oder weniger nähert, ohne die Indentität mit diesem erreicht zu haben. Die 3 ersten notwendigen Eigenschaften scheinen von größter Bedeutung für die Geologie des Erdöles zu sein.

C. A. Neufeld.

P. Walden: Optische Aktivität und Entstehung des Erdöls. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1155—1158 u. 1167—1170.) — Gegen die in der ersten Abhandlung des Verf.'s (Z. 1907, **13**, 506) niedergelegten Folgerungen und Erwägungen hat C. Engler (Z. 1907, **13**, 727) eine Reihe anderer Erwägungen vorgebracht und im Anschluß daran seine eigenen Ansichten über die Entstehung des Erdöls neu festgelegt. Der Verf. legt demgegenüber ausführlich dar, daß der Schwerpunkt seiner Betrachtungen und Schlußfolgerungen nicht in der Rechtsdrehung der Naphta und der organischen vegetabilischen Fossilien liegt, sondern in der Tatsache der optischen Drehung überhaupt, indem er aus dieser möglichst unzweideutige Rückschlüsse auf die Muttersubstanzen des Erdöls, sowie Hinweise auf die Umwandlungsbedingungen derselben (z. B. die zulässige oberste Temperaturgrenze) abzuleiten gedachte. In der Beurteilung und Bewertung dieser Tatsache für die Entstehung besteht zwischen den Ansichten von Engler und dem Verf. ein prinzipieller Gegensatz. Nach Engler ist es denkbar, daß bei der Jahrtausende währenden Erdölbildung in erster Phase durch eine gewaltsame Reaktion eine weitergehende Spaltung der ursprünglichen Molekeln bewirkt wurde, wonach in der nächsten Phase eine „Wiedervereinigung der Spaltstücke unter Bildung asymmetrischer Kohlenstoffsysteme und optisch aktiver Produkte statthatte". Es wäre demnach an eine künstliche Synthese des Erdöles aus inaktivem Material, unter Entstehung der Aktivität im Reaktionsprodukt, zu denken; solches widerspricht aber allen bisherigen Erfahrungen, da bei unseren Laboratoriumsversuchen bisher nur optisch inaktive (razemische) Produkte erhältlich sind. Nach Engler sollen zwei Momente jene Abweichungen von der Erfahrungswissenschaft erklären: die durch Jahrtausende währende Reaktion und „gewisse subtile Wirkungen". Wenn dies aber denkbar wäre, so käme für die Erdölbildung jede Art von Muttersubstanz in Betracht, die befähigt wäre, Produkte zu liefern, die dem Erdöl ähneln. Dann wäre auch die

Carbid- und jede andere aufgestellte Hypothese gleichberechtigt mit den organischen oder diesen sogar vorzuziehen. Dann wäre auch ein kosmischer Ursprung des Erdöles denkbar, ein Beweis, daß die Spekulationen über die Entstehung der optischen Aktivität des Erdöles mit äußerster Vorsicht anzustellen sind. Versuche des Verf.'s zum Studium der Autorazemisierung, die über ein Jahrzehnt gedauert haben, zeigten bei keinem der beobachteten Körper (Naphtadestillate, Erdöl, Fuselöle) eine Neubildung von optisch-aktiver Substanz, trotz sichtbarer Umwandlung einzelner Proben. Die Wirkung der von Engler angeführten Faktoren, des Druckes, der Temperatur und des Erdmagnetismus, ist eine rein physikalische. Eine bleibende Deformation des Mediums kann hierbei nicht erreicht werden, und noch viel weniger kann dabei eine asymmetrische Gruppierung innerhalb der Molekeln, also eine bleibende optische Aktivität erzielt werden. Die Gesamtheit des bisher bekannten Tatsachenmaterials liefert uns keinen Hinweis, daß selbst unter besonders günstigen, also asymmetrischen Versuchsbedingungen eine direkte Bildung optisch-aktiver Körper aus inaktiven Stoffen stattfindet; wenn die Synthese auch zu Individuen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen führt, so liefern die inaktiven Ausgangsmaterialien doch durchwegs inaktive Endprodukte. — Auf Grund der experimentellen Erfahrung der gegenwärtigen Chemie müssen wir also die Annahme einer direkten Bildung von optisch aktiven Stoffen aus inaktivem Rohmaterial als unberechtigt fallen lassen, mithin auch für das Erdöl die Möglichkeit einer Entstehung des Drehungsvermögens bei inaktiver Muttersubstanz zurückweisen. Das für ein aktives Erdöl in Betracht kommende Rohmaterial muß demnach selbst optisch aktiv, d. h. pflanzlichen oder tierischen Ursprunges sein. Aus diesem Grunde müssen alle Hypothesen über Naphtabildung, die von anorganischen Materialien ausgehen, praktisch von selbst aus dem Kreis fernerer Betrachtung ausscheiden. Der Verf. hat seine Untersuchungen aus der Tertiärzeit stammender vegetabilischer Fossilien auf Bernsteinöl (durch Destillation von Bernstein erhalten), Braunkohlenbitumen, Rhetinit und Braunkohlenteeröl ausgedehnt; alle sind wie die früher schon untersuchten Stoffe stark rechtsdrehend. Es kann hiernach als Tatsache gelten, daß die optische Aktivität bezw. der aktive asymmetrische Kohlenstoff in vegetabilischen Fossilien Jahrtausende hindurch sich erhalten kann. Ihrer chemischen Natur nach sind diese aktiven Körper aromatische Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffverbindungen mit aromatischen Kernen (kondensierte Benzolderivate, terpen- und kampferartige Verbindungen). Diese zeichnen sich durch große Beständigkeit aus; sie entstehen andererseits beim gewaltsamen Abbau (Druckdestillation, trockene Destillation) der zusammengesetzten organischen Körper. Nach Ansicht des Verf's. liegt es daher nahe, auch für die optisch aktiven Bestandteile des Erdöls die gleiche Konstitution anzunehmen und kondensierte Benzol- und Naphtenabkömmlinge mit hohem Siedepunkt als die Träger der optischen Aktivität des Erdöls anzusehen. — Im Erdöl treffen wir dieselben Verbindungen an wie in den Destillationsprodukten des Torfes, der Braunkohle und der Steinkohle. Diese Tatsache spricht unzweideutig für den genetischen Zusammenhang zwischen Erdöl und Pflanzensubstanz. Der Verf. denkt sich nun den Bildungsvorgang des Erdöls aus vegetabilischen Substanzen folgendermaßen: Begünstigt durch Boden- und klimatische Verhältnisse bildeten sich in verschiedenen Zeitperioden an verschiedenen Orten der Erdoberfläche riesige Ablagerungen von abgestorbenen Pflanzen und „Pflanzentieren", deren Gesamthabitus je nach den geologischen Zeiträumen verschieden war; z. B. Leichen von Diatomeen und Algen, welche Pflanzenwachs lieferten, sowie Nadeln, Blätter, Zweige, Früchte, Wurzeln usw. von Pflanzen, welche durch ihre Fähigkeit zur Bildung von ätherischen Ölen, Harzen, Balsamen u. a. ausgezeichnet sind. Durch Fermentationsvorgänge unter Mitwirkung von Wasser oder durch Fäulnis und Verwesung trat eine Loslösung der stabilsten sauerstoff- und stickstoffhaltigen Radikale ein, bei Erhaltung der stabilsten asymmetrischen (aktiven) Atome. Aus den labilen Körpern (Chlorophyll, Cellulose, und Hemi-

cellulose, Zuckern und Gummiarten, Pektin- und Proteinsubstanzen) entstanden kohlenstoffreiche „humin- und ulminartige" Stoffe; die Fette spalteten sich (durch Wasser und Enzyme) in Fettsäuren, die ätherischen Öle dagegen verharzten zum Teil oder erhielten sich unverändert. So entstanden Riesenlager von organischem Pfanzenschlamm („Seeschlickablagerungen"). Geologische Faktoren (z. B. Bodenfaltungen) traten alsdann ins Spiel. Dieser Schlamm wurde vom Wasser geschieden, von tieferen Erdschichten aufgenommen und einer allmählichen, Jahrtausende fortdauernden Umbildung in Erdöl unterworfen, indem Druck und Wärme jene chemischen Prozesse leiteten, wobei vielleicht gewisse kohlenstoffreiche Körper, Metalle und Metalloxyde als Katalysatoren wirkten. Infolge des allmählichen Verlaufs dieser Prozesse und infolge des hohen Druckes bei relativ niedriger Temperatur blieb eine Bildung von freier Kohle aus, die huminartigen Substanzen wurden teils durch chemische Wechselwirkung mit den flüssigen Umwandlungsprodukten der Fette, Harze und ätherischen Öle vereinigt, teils durch physikalische Vorgänge in Lösung gebracht, indem schließlich das Erdöl resultierte, also eine kolloidale Lösung von kohlenstoffreichen („huminartigen") Stoffen in Kohlenwasserstoffen. Natur und physikalische Eigenschaften (braunschwarze bis gelbe Farbe, Lichtabsorption und -Durchlässigkeit, Zähigkeit u. s. w.) des Erdöls schwanken demnach sowohl in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial, als auch je nach den Bildungsbedingungen (Zeit, Druck, Temperatur), sowie je nach den Mengen der kolloidalen Bestandteile. Die vorstehenden Gedanken über die optische Aktivität und Entstehung des Erdöls sollen eine weitere Begründung der früheren Darlegungen des Verf.'s bringen. Ohne eine neue Hypothese der Erdölbildung aufstellen zu wollen, scheidet der Verf. von den bekannten diejenigen aus, welche für eine optisch-aktive Naphta gegenwärtig nicht in Betracht kommen dürfen, d. h. die auf ein anorganisches Rohmaterial zurückgreifenden Hypothesen. Die andere Kategorie von Hypothesen setzt sich aus allen denjenigen zusammen, die ein präexistierendes aktives Material als Muttersubstanz des Erdöls annehmen. Der Verf. hält eine Trennung in ausschließlich animalische oder vegetabilische organische Substanz für unzweckmäßig und stimmt mit Engler und anderen Autoritäten darin überein, daß pflanzliche und tierische Muttersubstanz sich mischen und beide zur Petroleumbildung, je nach den äußeren Verhältnissen mehr oder weniger, beigetragen haben werden. Im Gegensatz zu Engler aber nimmt der Verf. an, daß 1. an der Petroleumbildung die Gesamtsubstanz untergegangener pflanzlicher und tierischer Organismen teilgenommen hat, 2. die Umwandlung dieser optisch-aktiven Muttersubstanz in optisch-aktives Erdöl unter Erhaltung von optisch-aktiven asymmetrischen Kohlenstoffatomen bei erhöhtem Druck und gesteigerter Temperatur durch „huminartige Stoffe" hindurch unter Mitwirkung von Katalysatoren sich vollzogen hat, 3. die Verschiedenheit der einzelnen natürlichen Erdöle nicht allein durch die Verschiedenheit dieser äußeren Bildungsfaktoren, sondern auch durch die verschiedene Natur und Menge der Muttersubstanzen (d. h. Fette, sowie Proteinsubstanzen, ätherische Öle, Pektinstoffe u. s. w.) bedingt ist.

C. A. Neufeld.

M. A. Rakusin: Über das optische Verhalten und einige andere Eigenschaften der wichtigsten Fette des Tierreichs. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1247—1249.) — Wegen ihrer Beziehung zur Frage der Entstehung des Erdöls hat der Verf. die Absicht, alle Fett- und Wachsarten auf ihr Verhalten gegen das polarisierte Licht zu prüfen und etwaige Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen und dem spezifischen Gewichte zu finden. 1. Das spezifische Gewicht der Fette. Für salben- und teerartige Substanzen wurde das Gintl'sche Pyknometer passend abgeändert, für feste Körper die Methode mit der Senkflüssigkeit gewählt. Im Tierreich findet man selten Fette mit einem spezifischen Gewicht über 0,930 bei 15°. Als Regel gilt, daß der Bestimmung des spezifischen Gewichtes eines wasser-

haltigen Fettes seine Entwässerung vorausgehen muß. 2. Der Wassergehalt der Fette. Zur Berechnung entwickelt der Verf. folgende Formel: $P = \frac{V}{w}$, wobei P den Wassergehalt eines Fettes in Gewichtsprozenten, V den Wassergehalt des Fettes in Volumprozenten, w das spezifische Gewicht des wasserhaltigen Fettes bedeutet. — Die Entwässerung geschieht mit wasserfreiem Natriumsulfat in ätherischer Lösung. Die mechanischen Beimengungen werden in einer besonderen Probe ermittelt und ihr Betrag von der Größe P abgezogen. Bei Fetten mit unter 35° siedenden flüchtigen Anteilen muß eine andere Entwässerungsmethode, z. B. die des Zentrifugierens nach Wylezinsky angewendet werden. 3. Das Verhalten der Tierfette gegen polarisiertes Licht. Der Verf. hat 24 Tierfette (flüssige und feste), Tierwachse (Lanolin, Spermacet), Spaltungsprodukte der Fette (Olein) und Produkte der trockenen Destillation tierischer Stoffe untersucht und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Darnach scheinen die meisten tierischen Fette, analog den Pflanzenfetten, inaktiv zu sein, was wahrscheinlich auf die ziemlich einfache und konstante Zusammensetzung der Fette aus Triglyceriden der Fettsäuren zurückzuführen wäre. Nur die Lebertrane und das Lanolin weisen deutlich ausgeprägte optische Aktivität auf, und zwar sind die Lebertrane vorwiegend linksdrehend, während Lanolin bedeutend rechts dreht. Die Rotationskonstanten dieser zwei ausnahmsweise aktiven Tierfette scheinen nur innerhalb enger Grenzen zu schwanken und können deshalb als analytisch brauchbare Daten betrachtet werden: Lebertran, weiße: —0,2 bis —0,4°, Lebertran, gelbe: —2,8 bis —3,6°, Lanolin +10,2 bis +11,2° (in Saccharimetergraden). Das Verhalten des Oleum cornu cervi und Oleum animale Dippeli gegen polarisiertes Licht ist insofern interessant, als sie sogar in sehr verdünnten Lösungen, wie 1:800, den Lichtstrahl noch nicht durchlassen; sie werden erst bei Konzentrationen von 1:1600 optisch homogen (optisch leer), verhalten sich dem polarisierten Lichtstrahle gegenüber also wie feste Körper. 4. Der Cholesteringehalt der tierischen Fette. Die beiden letztgenannten aktiven Fettarten des Tierreichs enthalten in auffallender Weise Cholesterin. Sie gaben mit den Tschugajeff'schen Reagentien (1. CCl_3COOH und 2. $CH_3COCl + ZnCl_2$) prachtvolle Färbungen, die desto intensiver ausfallen, je größer die Ablenkungen des polarisierten Lichtstrahls sind. Bei der Beständigkeit der Färbungen der Lebertrane und des Lanolins mit Trichloressigsäure, besonders in Chloroformlösungen, muß man annehmen, daß diese Reaktion sich kolorimetrisch, d. h. zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins in den erwähnten Fetten anwenden läßt. Die polarimetrische Methode würde sich nur dann benutzen lassen, wenn es feststehen würde, daß das Cholesterin die einzige Ursache der Aktivität bei Lebertran und Lanolin ist. Diese Frage steht aber vorläufig offen. *C. A. Neufeld.*

Ch. F. Mabery und **W. O. Quayle**: Über die Zusammensetzung des Petroleums. Die Schwefelverbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Kanadischen Petroleum. (Amer. Chem. Journ. 1906, **35**, 404—432.) — Bei früheren Untersuchungen des Kanadischen Petroleums waren 225 Liter Schwefelöl vom Leuchtpetroleum abgeschieden worden. Dieses Roh-Schwefelöl war Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen. Die 225 Liter wurden durch wiederholte Destillationen, die bis zu 250° (50 mm) geführt wurden, in Fraktionen von 5 zu 5 Grad zerlegt. Die niedrigst siedenden dieser Destillate, wurden 8-mal im Vakuum in innerhalb 2° siedende Fraktionen zerlegt. 300 ccm dieser letzteren Destillate wurden mit einem Überschuß von alkoholischer Quecksilberchloridlösung geschüttelt, wobei ein Teil des Öles sofort in einen krystallinischen Niederschlag umgewandelt wird, während der schwefelfreie Teil des angewandten Öles in Lösung bleibt und nach der Verdünnung dekantiert werden kann. Der krystallinische Niederschlag wurde mit Alkohol und Petroläther gewaschen und durch Schwefelwasser-

stoff in Gegenwart von Alkohol zerlegt. Zur vollständigen Entfernung des schwefelfreien Öles wird die Fällung mit Quecksilberchlorid usw. nochmals wiederholt. Auf diese Weise haben die Verff. eine Serie von Schwefelverbindungen dargestellt, welche der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}S$ entsprechen und keiner der bekannten Reihen angehören. Ihren Reaktionen und hohen spezifischen Gewichten nach zählen sie nicht zur Reihe der Äthylensulfide. Ihre empirische Zusammensetzung entspricht den bisher synthetisch noch nicht dargestellten Hydrothiophenen. Die Verff. belegen diese Körper mit dem Namen „Thiophan"; sie haben folgende isoliert: Heptyl-Thiophan, $C_7H_{14}S$; Fraktion (750 mm) 158—160°. Spezifisches Gewicht bei 20° 0,8878. — Octyl-Thiophan, $C_8H_{16}S$, Fraktion 167—169°. Spez. Gew. 0,8929 bei 20°. — Isooctyl-Thiophan, $C_8H_{16}S$, Fraktion 183—185°. Spez. Gew. 0,8937 bei 20°. — Nonyl-Thiophan, $C_9H_{18}S$, Fraktion 193—195°. Spez. Gew. 0,8997 bei 20°. — Decyl-Thiophan, $C_{10}H_{20}S$, Fraktion 207—209°. Spez. Gew. 0,9074 bei 20°. — Undecyl-Thiophan, $C_{11}H_{22}S$. Fraktion 228—230°. Spez. Gew. 0,9147 bei 20°. — Tetradecyl-Thiophan, $C_{14}H_{28}S$, Fraktion 266—268°. Spez. Gew. 0,9208 bei 20°. — Hexadecyl-Thiophan, $C_{16}H_{32}S$, Fraktion 283—285°. Spez. Gew. 0,9222 bei 20°. — Octodecyl-Thiophan, $C_{18}H_{36}S$, Fraktion 290—295°. Spez. Gew. 0,9235 bei 20°. — Wenn auch keine weiteren Glieder dieser Reihe mehr isoliert wurden, so sind doch zweifellos noch höhere Homologe in den höher siedenden Destillaten vorhanden. Ebenso wie mit Quecksilberchlorid bilden die Thiophane mit Chlorplatinsäure Additionsprodukte, in Form schwerer visköser Öle. Beim Erhitzen mit Äthyljodid im geschlossenen Rohre bilden sich in kleinen Prismen krystallisierende Additionsprodukte, $C_nH_{2n}S$, C_2H_5J. Diese bilden beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser alkalische Hydroxyde. Brom verbindet sich mit diesen mit fast explosionsartiger Heftigkeit unter Entwickelung großer Mengen von Bromwasserstoff, ganz ungleich dem Verhalten ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegen Brom. Wahrscheinlich verbindet sich ein Teil des Broms mit dem Schwefel; die sofort auftretende Bromwasserstoffentwickelung ist zweifellos der leichten Ersetzbarkeit der Methylwasserstoff-Atome zuzuschreiben. Auch in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel gleichen die Thiophane den bekannten Reihen von Schwefelderivaten. — Die Verff. haben weiterhin die Brechungsindices der erwähnten Thiophane bestimmt; sie bewegen sich zwischen 1,468 (Heptyl-Thiophan) und 1,4903 (Sexdecyl-Thiophan). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat wird der Sauerstoff so begierig aufgenommen, daß die Reaktion sorgfältig kontrolliert werden muß, um nicht bis zur Bildung von Schwefelsäure fortzuschreiten. Die beständigste Sauerstoffverbindung scheint das Sulfon zu sein. Man erhält die größte Ausbeute hieran, wenn man zum Öl das anderthalbfache der berechneten Menge an Kaliumpermanganat, gelöst in der 30-fachen Menge, Wasser zugibt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man den ausgeschiedenen Braunstein ab, destilliert die Lösung im Wasserdampfstrom und extrahiert das Destillat mit Äther. Auf diese Weise wurden dargestellt: Hexyl-Thiophan-Sulfon, $C_6H_{12}SO_2$; Heptyl-Thiophan-Sulfon, $C_7H_{14}SO_2$; Octyl-Thiophan-Sulfon, $C_8H_{16}SO_2$; Nonyl-Thiophan-Sulfon, $C_9H_{18}SO_2$; Undecyl-Thiophan-Sulfon, $C_{11}H_{22}SO_2$; Dodecyl-Thiophan-Sulfon, $C_{12}H_{24}SO_2$. — Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wurden ebenfalls aus dem Kanadischen Petroleum in geringen Mengen isoliert, sie gehören augenscheinlich der Äthylen-Reihe, C_nH_{2n} an. Dargestellt wurden Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen. Alle bilden leicht mit Bromwasserstoff Additionsprodukte. *C. A. Neufeld.*

Clifford Richardson: Die nordamerikanischen Erdöle. Ein Vergleich der alten und neuen Ölfelder. (Journ. Franklin Inst. 1906, **162**, 57—72; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1016—1017.) — Die Beschreibung der verschiedenen nordamerikanischen Ölvorkommen nach ihrem geologischen Auftreten und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigt, daß die alten appalachischen

Paraffinöle wegen des Freiseins von Schwefel den größten Wert haben. Sie werden noch für lange Jahre an erster Stelle bleiben, obgleich die Ergiebigkeit der sie liefernden Quellen nachgelassen hat und ihre Menge nicht mehr einen so hohen Bruchteil der Gesamtproduktion ausmacht wie früher. Die schwefelführenden Öle des nordwestlichen Ohio und Kanadas, die bis nach Indiana hinein sich erstrecken, waren der geringeren Leuchtkraft wegen weniger wertvoll, doch sind sie durch das Destillationsverfahren mit Kupferoxyd sehr verbessert worden und waren 1904 mit 21 % an der Gesamtproduktion beteiligt. Kalifornien lieferte 1899 5 % des amerikanischen Öles, hat aber seitdem seinen Anteil verfünffacht. Sein Öl ist für sich allein nicht von genügender Leuchtkraft, Paraffinstoffe fehlen. Die jüngst entdeckten Felder in Kansas und Texas besitzen sehr verschiedenen Charakter. Obgleich ihr Öl überall asphaltisch ist, ist vielerorts Paraffin genug vorhanden, daß seine Wertschätzung steigen dürfte. Die Vorkommnisse nahe der Goldküste werden wahrscheinlich nur für Heizungszwecke und als Gasöle Verwendung finden, da ihr Asphaltgehalt zu hoch ist. Öle vom russischen Typus, also aus überwiegenden monocyklischen Polymethylenen und Naphtenen bestehend, sind in Nordamerika nirgends angetroffen worden. *C. A. Neufeld.*

L. Singer: Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölindustrie im Jahre 1905. (Österr. Chem.-Ztg- 1906, **9**, 285—290.)

Einige praktische Bemerkungen zur Analyse der Schmieröle. (Oil and Colour. Journ. 1906, **29**, 77; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 23.)

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker. Die diesjährige Jahresversammlung findet am 27. und 28. September zu Schwyz statt. Die erste Sitzung beginnt am 27. September morgens um 8 Uhr im Kantonsratsaale. Auf der Tagesordnung stehen u. a. folgende Gegenstände: F. Schaffer-Bern: Bericht und Antrag über die Lebensmittelbuch-Revision; Kreis-Basel: 1. Bericht und Antrag über die Weinstatistik; 2. Beitrag zur Untersuchung der Trinkbranntweine; J. Weber-Winterthur: Bericht und Antrag der Spezialkommission über Milchhygiene.

Berichtigung.

In der Arbeit von W. Arnold: „Beiträge zum Ausbau der Chemie der Speisefette“ (Z. 1907, **14**, 147—198) muß es auf S. 197 unter γ heißen: „Beweis des Vorhandenseins von Butterfett“ statt „Beweis des Nichtvorhandenseins von Butterfett.“

Schluß der Redaktion am 8. September 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 7. | 1. Oktober 1907. | 14. Band.

Über Eier-Konservierung.

Von

Fr. Prall in Bremen.

Bei der Konservierung der Eier kommt es nicht nur darauf an, ihren Inhalt vor dem Verderben zu schützen, sondern auch ihr gutes Aussehen, ihren normalen Geruch und ihren Wohlgeschmack zu erhalten. Ein Ei in völlig unverändertem Zustande längere Zeit zu erhalten, dürfte kaum möglich sein, da, selbst wenn alle äußeren Einflüsse fern gehalten werden, doch im Innern des Eies Umsetzungen der Eiweißstoffe stattfinden. Unter den Einflüssen, welche eine Veränderung des Eies beim Aufbewahren hervorrufen können, spielen der Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur der Umgebung sowie die Mikroorganismen die Hauptrolle. Je nach dem Feuchtigkeitsgrade und der Temperatur der Umgebung trocknet das Ei mehr oder weniger ein, aber nicht nur an Gewicht verliert es durch Abgabe von Wasser, sondern auch an Wohlgeschmack. Die Umgebung kann das Ei auch beeinflussen und seinen Genußwert herabsetzen, wenn in ihr flüchtige Stoffe vorhanden sind, deren Geruch und Geschmack in das Ei übergehen können. Eier sind viel empfindlicher gegen Riechstoffe als die meisten anderen Nahrungsmittel.

Unter den Mikroorganismen, welche den Eiinhalt nur verändern oder ihn verderben bezw. zum „Faulen" bringen, sind sowohl die Schimmelpilze als auch Bakterien beteiligt. Vielfach sind beide Arten nebeneinander in den faulenden Eiern vorhanden; wenn Schimmelpilze eingedrungen sind, folgen Bakterien bald nach. Über die Arten der Schimmel- und Spaltpilze, sowie über den Weg, auf welchem sie ins Ei gelangen, liegt eine Reihe von Abhandlungen vor.

Zimmermann[1]) ist der Ansicht, daß die Eier vielfach schon während des Durchganges durch den Eileiter oder in der Kloake der Henne infiziert werden, und daß die Keime, welche das sogenannte spontane Verderben der Eier hervorrufen, hauptsächlich beim Begattungsakt in den Eileiter gelangen. Vielleicht hat hierin die Erfahrung ihre Begründung, daß befruchtete Eier öfter verderben als unbefruchtete. Schrank[2]) nimmt dagegen auf Grund seiner Untersuchungen an, daß die Infektion der Eier in der Regel erst später von außen her durch die Eierschale erfolgt. Eigentlich sollte man, wie auch Zörkendörfer[3]) schreibt, annehmen, die Kalkschale des Eies und noch mehr die mehrschichtige Eihaut würden das Eindringen von Fäulniserregern verhindern und gleichsam als Filter wirken; dies ist aber nicht der Fall, wie die Praxis lehrt, und auch durch Versuche festgestellt ist. Besonders stark herabgesetzt wird

---

[1]) Landw. Jahrbücher 1878, 7, 755; vergl. J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Auflage. 2, 578.

[2]) J. Schrank: Untersuchungen über den im Hühnerei die stinkende Fäulnis hervorrufenden Bacillus. — Wiener med. Jahrbücher 1888, 303.

[3]) Zörkendörfer: Über die im Hühnerei vorkommenden Bakterienarten nebst Vorschlägen zu rationellen Verfahren der Eierkonservierung. — Archiv für Hygiene 1893, 16, 369.

der Widerstand, welchen die Kalkschale und die Eihaut den Mikroorganismen entgegenstellen, durch Feuchtigkeit.

Nach Drechsler[1]) gehören die Schimmelpilze, welche in Eiern vorkommen, verschiedenen Gattungen an, insbesondere den Gattungen Mucor, Penicillium und Aspergillus. Ihre Anwesenheit im Ei zeigt sich in der Regel durch dunkle Flecken beim Durchleuchten des Eies an. Die Bildung der Flecken geht derart vor sich, daß zuerst kleine farblose, bezw. weisse, etwa stecknadelkopfgroße Vegetationen auftreten, die allmählich das umgehende Eiweiß geradezu verfilzen können. Wenn die Vegetationen größer werden, färben sie sich dunkler und sind dann von außen leicht zu erkennen. Die Fruktifikationsformen entwickeln sich nur im Luftraum der Eier. Während das dunkelgefärbte Mycel sich nur in der Nähe der Schale ausbreitet, durchdringt das helle Mycel das ganze Ei und bildet mit dem Eiweiß eine zähe gallertartige Masse; daneben bleibt das nicht durchwucherte Eiweiß meist flüssig. Allmählich wird auch die Dotterhaut vom Mycel angegriffen und der Dotter bis zu wachsweicher Konsistenz verdickt. Ähnlich schreibt auch Oertl[2]) über das Verhalten der Schimmelpilze in Eiern.

Auch über die in verderbenden Eiern vorkommenden Bakterien ist eine ganze Reihe von Angaben in der Literatur enthalten, von denen einige erwähnt seien. Schrank fand in faulen Eiern stets zwei Arten von Bakterien, von denen die eine für sich allein nur geringe Zersetzung, aber keine stinkende Fäulnis hervorrief, während die andere, welche er für eine Abart von Proteus vulgaris ansah, dies tat. Zörkendörfer konnte in ähnlicher Weise unter den Arten des Verderbens der Eier, abgesehen von der durch Schimmelpilze hervorgerufenen Art, zwei Typen unterscheiden. Von 80 untersuchten Eiern waren — außer 5 mit Schimmelpilzen durchsetzten, davon 2 ohne Bakterien — nach dem ersten Typus, der wegen des durch Schwefelwasserstoffverbindungen hervorgerufenen Geruchs allgemein als Typus der „faulen Eier" bekannt ist, 38 Eier verdorben; nach dem zweiten Typus, bei dem sich ein Geruch ähnlich dem von menschlichen Fäces bemerkbar machte, waren 20 Eier unbrauchbar geworden. Bei den nach dem ersten Typus verderbenden Eiern wurde das Eiweiß zuerst dünnflüssiger, trübte sich und wurde weißlichgrau und allmählich ging die Farbe in Graugrün über; der Dotter wurde mißfarbig und bildete später eine schmutzig olivengrüne, schmierige Masse; schließlich wurde der ganze Eiinhalt eine gleichmässig dickflüssige, dunkelgrüne Masse, welche manchmal breiig oder auch beinahe fest wurde. Die zweite Art der verderbenden Eier glich zu Anfang der Zersetzung der ersten, doch ging die Farbe nicht in Grün über, sondern wurde in verschiedenen Abstufungen ockergelb. Dotter und Eiweiß schienen sich früher vermischt zu haben, denn sie waren immer gemischt, wenn das Ei typisch verändert war. Der Eiinhalt war anfangs dünnflüssig, später bildete er eine breiige Masse und haftete, wie meist bei verdorbenen Eiern, an den Wanderungen der Schale. Keins dieser verderbenden Eier trocknete ganz ein. Ferner fand Zörkendörfer bisweilen in Eiern kaum merkliche, durch Bakterien hervorgerufene Veränderungen, welche auch nach vielen Wochen nicht in typische Fäulnis übergingen. Die Bakterien, welche in faulenden Eiern häufig vorkommen, teilt Zörkendörfer in zwei Hauptgruppen ein, von denen die eine Schwefelwasserstoff bildet, bisweilen so viel, daß die Eier platzen, und die andere sich durch Bildung eines grünen, blau fluoreszierenden Farbstoffs auszeichnet. Er beschreibt eine ganze Reihe von Bakterienarten aus Eiern, die sämtlich zu ihrem Fortkommen Sauerstoff gebrauchen, der ihnen im Ei in der durch die Poren der Schale eintretenden atmosphärischen Luft reichlich zugeführt wird, falls nicht etwa die Eier in Kohlensäure aufbewahrt, oder die Poren durch besondere Mittel völlig verschlossen werden. Manche der von Zörkendörfer beschriebenen Bakterienarten waren sehr empfindlich gegen Erhitzung und wurden schon bei etwa 50° abgetötet.

Auch pathogene Bakterien vermögen in das Ei einzudringen und dort zersetzend

[1]) Drechsler: Über Untersuchung von Eiern. — Zeitschr. f. Fleisch- und Milchhygiene 1896, 6, 184.

[2]) Anton Oertl: Schimmelpilze im Innern von Eiern. — Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde 1895, 9, 173.

auf den Inhalt einzuwirken. Unter anderen stellten Wilm[1]) und Dönitz[2]) dies durch Versuche für Choleravibrionen fest. Wilm ist nach seinen Versuchen, die er auf Bacterium coli und einige Wasserbakterienarten ausdehnte, der Ansicht, daß eine gewisse Beweglichkeit und Grösse der Bakterien nötig ist, wenn sie die unverletzte Schale und Eihaut durchdringen sollen. Mit Typhusbacillen stellte Piorkowski[3]) Versuche an und fand, daß auch sie unter geeigneten Bedingungen in unverletzte Eier einzuwandern und den Inhalt zu verderben imstande sind. Eine Übertragung von Typhus und Cholera durch infizierte Eier ist sonach möglich, aber diese Gefahr ist nur gering, da die infizierten Eier in der Regel auch verdorben sind und deswegen nicht genossen werden. Aus demselben Grunde ist auch die Gefahr einer Vergiftung durch Toxine[4]), welche in faulen Eiern entstehen können, praktisch so gut wie ohne Bedeutung.

Aber nicht nur Mikroorganismen, wie Schimmel- und Spaltpilze, finden sich in den Eiern, sondern es kommen auch größere Lebewesen und Fremdkörper, allerdings recht selten, darin vor. So schreibt Krabbe[5]), daß er gelegentlich Eingeweidewürmer in Eiern gefunden habe und daß kleine Gewebsteile, Federn, Steinchen u. dergl. aus dem Eileiter und der Kloake der Henne ins Ei gelangen und es unappetitlich machen können.

Nachdem die Ursachen des Verderbens und der Herabsetzung des Genußwertes der Eier besprochen sind, sei kurz auf die Erkennung der Minderwertigkeit eingegangen. Um alte und verdorbene Eier von frischen zu unterscheiden, gibt es verschiedene Anhaltspunkte. Schon das Aussehen der Eier und ihr Geruch geben manchmal Fingerzeige für ihre Beurteilung. Ein frisches Ei soll eine glatte Schale ohne Flecken und frischen Geruch besitzen. Besser als durch bloßes Aussehen lassen sich die Eier beim Durchleuchten beurteilen. Das Durchleuchten, „Schieren" genannt, kann entweder mit dem „Ovoskop", einem Eierspiegel oder einer Eierlupe, aber auch mit ganz einfachen, selbst hergestellten Apparaten geschehen. In einem Kasten aus Holz, Pappe oder Blech schneidet man ein rundes Loch von etwa 4 cm Durchmesser oder von der Form und Größe eines Eies aus, stellt ein möglichst helles und weißes Licht von außen vor die Öffnung und hält das zu prüfende Ei im Innern des Kastens vor die Öffnung gegen das Licht. Man kann sich auch damit behelfen, daß man das Ei mit der hohlen Hand umschließt und dicht vor dem beschatteten Auge gegen helles Licht hält. Frische Eier sind beim Durchleuchten durchscheinend und hell, ohne Flecken und Streifen im Innern, alte und verdorbene Eier dagegen erscheinen trübe und dunkel. Der Luftraum hat in frischen Eiern nur den Umfang eines 5 bis 10 Pfennigstückes, bei alten ist er meist viel größer.

Ein anderer Faktor, der bei der Beurteilung von Eiern sich benutzen läßt, ist ihr spezifisches Gewicht. Dieses setzt sich zusammen aus dem spezifischen Gewicht der Schale, des Eiweißes, des Dotters und des Luftraumes. Durch die beim Aufbewahren im Trockenen stattfindende Verdunstung von Wasser aus dem Ei erhalten alle diese Teile mit Ausnahme des Luftraumes ein höheres spezifisches Gewicht, ab-

[1]) Wilm: Über die Einwanderung von Choleravibrionen in das Hühnerei. — Archiv für Hygiene 1895, **23**, 145 und Hygien. Rundschau 1894, 4, 1009.

[2]) W. Dönitz: Über das Verhalten der Choleravibrionen im Hühnerei. — Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankh. 1895, **20**, 31.

[3]) Piorkowski: Über die Einwanderung der Typhusbacillen in das Hühnerei. — Archiv für Hygiene 1895, **25**, 145.

[4]) A. W. Grigorjeff: Vergleichende Studien über die Zersetzung des Hühnereiweisses durch Vibrionen. — Archiv für Hygiene 1894, 21, 142 und Bohnhoff: Untersuchungen über Giftbildung verschiedener Vibrionen in Hühnereiern. — Archiv für Hygiene 1894, **22**, 351.

[5]) Krabbe: Über das Vorkommen fremder Körper im Vogelei. — Archiv für wissensch. und praktische Tierheilk. 1876. 2, 65.

gesehen von der Einwirkung etwaiger Zersetzung. Der Luftraum wird allmählich größer und setzt dadurch das spezifische Gewicht des ganzen Eies herab. Drechsler hat eingehende Untersuchungen über die Größe der Eier, ihr spezifisches Gewicht in frischem Zustande und beim Aufbewahren, sowie über die Größe des Luftraumes angestellt. Er sellte das spezifische Gewicht völlig frischer Eier auf 1,0845 fest. Für die Feststellung des spezifischen Gewichtes der Eier werden in der Regel verschieden starke Kochsalzlösungen benutzt und beobachtet, ob die Eier darin untersinken bezw. welche Stellung sie darin einnehmen.

Das Durchleuchten der Eier ist die zuverlässigere und schnellere Art der Eieruntersuchung, eine völlig sichere Prüfung läßt sich naturgemäß nur bei geöffneten Eiern vornehmen, indem man das Aussehen, den Geruch und eventuell den Geschmack des Eiinhalts prüft. Bei einem guten Ei soll die Innenfläche der Schale rein weiß, das Eiweiß hell und klar, nicht wolkig getrübt, die Dotterhaut nicht zerrissen, der Dotter lebhaft gelb gefärbt und der Geruch des ganzen Eiinhaltes ein frischer sein. Der Geschmack läßt sich am besten bei weichgekochten Eiern beurteilen, besser als bei rohen, bei gebratenen und in Speisen verrührten Eiern.

Die Eier, welche aufbewahrt werden sollen, müssen von gut gefütterten Hühnern stammen; von der Art des Futters hängt aber nicht nur ihre Haltbarkeit, sondern auch ihr Wohlgeschmack ab. Am besten halten sich Eier von Hühnern, die fast nur mit Getreide gefüttert werden. Von der Jahreszeit, in der die Eier gelegt werden, dürfte ihre Haltbarkeit kaum abhängen. Daß bisweilen gesagt wird, die im Spätsommer oder Herbst gelegten Eier lassen sich besser aufbewahren, als die im Frühjahr gelegten, wird wohl darin seinen Grund haben, daß die Hühner, wenn sie im Frühjahr aus dem Stall herauskommen, beim freien Umherlaufen manches fressen, was ungünstig auf die Qualität der Eier einwirkt, während ihnen im Herbst nach der Ernte mehr Körnerfutter geboten wird. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß im Spätsommer in der Regel das Brutgeschäft der Hühner erledigt ist und angebrütete Eier, die sich schlecht halten, dann viel seltener vorkommen als im Frühjahr, in der Hauptbrutzeit.

Die zum Aufbewahren bestimmten Eier sollen besonders sauber gehalten werden. Schon beim Aufstellen der Nester muß man darauf Rücksicht nehmen, daß die Eier nicht beschmutzt werden können. Das Einsammeln der Eier erfolgt zweckmäßigerweise mindestens zweimal am Tage, damit sie nicht schon im Hühnerstall infiziert werden. Sind die Eier beschmutzt, so werden sie möglichst von der Konservierung ausgeschlossen oder sorgfältig gereinigt. Hierzu eignet sich 50- bis 60^0 o-iger Alkohol[1]) recht gut, da er den Schmutz leicht ablöst und gut desinfiziert. Großes Gewicht ist darauf zu legen, daß die Eier sofort wieder gut getrocknet werden.

Wer nicht selbst Hühner hat und die zu konservierenden Eier anderweitig beziehen muß, soll sie nur aus zuverlässiger Quelle entnehmen und sie vor dem Konservieren mittels Durchleuchtens prüfen, um verdorbene und ältere Eier sicher auszuschließen. Ein verdorbenes Ei kann leicht die Fäulniserreger oder üblen Geruch auf andere Eier übertragen. Da Feuchtigkeit das Eindringen und das Wachstum von Schimmelpilzen und Bakterien fördert, andererseits niedrige Temperatur dem Gedeihen der Mikroorganismen hinderlich ist, sollen die Eier, bis sie einem Konservierungsverfahren unterworfen werden, vor Feuchtigkeit geschützt, in guter Luft und bei

[1]) Vergl. Pharm. Ztg. 1899, 44, 499 und 1902, 47, 449.

niedriger Temperatur aufbewahrt werden, jedoch nicht bei unter —1⁰, weil sie dann platzen können.

Es gibt eine große Zahl von Eierkonservierungsverfahren, die man in drei Hauptgruppen einteilen kann:

I. Trockene Aufbewahrung in unpräpariertem Zustand,

II. Trockene Aufbewahrung nach vorhergegangener Umhüllung oder Imprägnierung,

III. Aufbewahrung in Flüssigkeiten ohne oder mit Vorbehandlung.

Bei den beiden ersten Gruppen werden die Eier gegen das Eindringen von Mikroorganismen aus der sie umgebenden Luft geschützt, während bei der dritten Gruppe die Eier meist in antiseptischen Lösungen aufbewahrt werden.

Die verschiedenen Eierkonservierungsverfahren sind häufiger auf ihren Wert geprüft, so hat u. a. Drechsler Versuche angestellt; eine größere Zahl von Verfahren hat R. Strauch[1]) nachgeprüft. Am zahlreichsten erprobt sind aber die Verfahren bei den Konkurrenzen für Eierkonservierungsmittel[2]), welche 1897 und 1899 vom Verbande der Geflügelzüchtervereine der Provinz Sachsen und der angrenzenden Länder veranstaltet sind. Bei dem ersten Wettbewerb wurde der Schwerpunkt bei der Beurteilung der konservierten Eier auf die Beschaffenheit des Innern gelegt, während bei der zweiten Konkurrenz auch auf das Äußere der Eier Gewicht gelegt wurde. Bei der ersten Konkurrenz wurden die Eier nur auf 4 Monate, vom September ab, aufbewahrt, bei der zweiten wurden höhere Anforderungen an die Haltbarkeit der Eier gestellt; die Aufbewahrungszeit dauerte von April bis Oktober, also die Sommermonate hindurch. Es wurde in den Wettbewerben, bei denen Sachverständige die Eier prüften, auch auf die Kosten der einzelnen Verfahren Rücksicht genommen: die Kosten für die Konservierung von 1 Schock = 60 Eiern durften nicht mehr als 25 Pfennige betragen. Bei den meisten Verfahren wurde dieser Betrag nicht einmal erreicht. Bei der ersten Konkurrenz erfolgten 29 Einsendungen, während bei der zweiten von 34 Interessenten, die konservierte Eier zur Prüfung angemeldet hatten, nur 13 Proben schickten. Neue Konservierungsmittel sind bei den beiden sächsischen Wettbewerbern nicht bekannt geworden, aber diese Wettbewerbe haben insofern doch Wert, daß die Anwendung von Konservierungsmitteln Verbesserungen erfahren hat. Einzelheiten über die sächsischen Wettbewerbe werden gelegentlich erwähnt werden bei der Besprechung der verschiedenen Eierkonservierungsverfahren, welche im Anschluß an die Beschreibung der von mir angestellten Versuche erfolgen soll. Diese Versuche, die schon im Jahre 1903 und 1904 ausgeführt sind, deren Veröffentlichung aber aus äußeren Gründen bisher nicht erfolgen konnte, sollen keinen Anspruch auf Vollständigkeit der Nachprüfung der Konservierungsmethoden machen, sondern es sind aus der großen Zahl der bekannten Verfahren nur einzelne herausgegriffen. Die meisten Versuche wurden länger ausgedehnt, als es sonst üblich ist, Eier aufzubewahren.

Die Eier, die für die Versuche benutzt wurden, stammten von Hühnern, welche auf einem gut eingerichteten, geräumigen Hühnerhof untergebracht waren und meist

[1]) R. Strauch: Das Hühnerei als Nahrungsmittel und die Konservierung der Eier. Auf Grund eigener Versuche dargestellt. Bremen 1896.

[2]) Deutsche Landw. Presse 1897, **24**, 519 und 1899, **26**, 294 und 1011, sowie Westpreuß. Landw. Mitteil. 1900, **5**, 23.

mit Getreide gefüttert wurden; bisweilen erhielten sie auch Grünfutter und gekochte Kartoffeln sowie Fleischabfälle. Die Hühner waren keine Rassetiere, sondern gewöhnliche Landhühner; ihre Eier wurden mindestens zweimal am Tage eingesammelt, sofort mit Datum versehen und entweder sogleich in den Versuch genommen oder einstweilen im Keller auf einem Eierbrett oder im Eisschrank aufbewahrt. Die beschmutzten Eier wurden mit 50- bis 60%-igem Alkohol abgewaschen, mit einem trockenen, sauberen Tuch abgetupft und auf einem Eierbrett getrocknet. Von sämtlichen Eiern wurde, ehe sie in den Versuch kamen, das Gewicht genau festgestellt und dies geschah auch, wenn sie aus dem Versuch herausgenommen wurden. Es sei schon hier bemerkt, daß die Gewichtsabnahme der Eier während der Dauer der einzelnen Versuche, bei denen sie eintrocknen konnten, naturgemäß sehr ungleichmäßig erfolgte, und daher auch den berechneten Durchschnittszahlen kein allzugroßer Wert beigemessen werden darf. Es sind aber doch bei einigen Versuchen die Zahlen ausführlich in Tabellen angegeben, da ähnliches Zahlenmaterial anderweitig kaum vorliegen dürfte. Die Verschiedenheit des Gewichtsverlustes durch Verdunsten bei gleichen Versuchsverhältnissen ist bedingt durch die verschiedene Beschaffenheit der Eischalen; im allgemeinen haben die Eier von dunklerer Farbe eine dickere und undurchlässigere Schale, als die mit rein weißer Schale.

Die Prüfung der aufbewahrten Eier erfolgte nach Ablauf einiger Monate in der Regel monatlich einmal, hierbei wurde ihr Aussehen und ihr Geruch geprüft, dann wurden sie durchleuchtet; ein Teil der aus dem Versuch genommenen Eier wurde weich gekocht, ein anderer Teil wurde geöffnet und ihr Inhalt mit guter Butter gebraten, um zu sehen, inwieweit der bei der Aufbewahrung etwa herabgeminderte Wohlgeschmack der Eier durch das Braten sich wieder heben ließ.

I. Trockene Aufbewahrung der Eier in unpräpariertem Zustande.

Bei der trockenen Aufbewahrung der Eier in unpräpariertem Zustande kommt es, da die Luft nicht abgeschlossen wird, darauf an, diese frei von Fäulniserregern zu halten, oder, weil dies kaum möglich ist, die Lebensbedingungen für Schimmelpilze und Bakterien in der Umgebung des Eies möglichst ungünstig zu gestalten, ferner die Eier vor dem Eintrocknen und vor dem Eindringen fremder Riechstoffe zu schützen. Von besonderer Wichtigkeit ist der Feuchtigkeitsgehalt der Luft; er darf einerseits nicht zu hoch sein, da er sonst dem Wachstum der Mikroorganismen Vorschub leistet und andererseits muß die das Ei umgebende Luft genügend feucht sein, damit das Austrocknen der Eier nach Möglichkeit verhindert wird. Die Temperatur, in der die Eier aufbewahrt werden, soll niedrig sein, denn bei niedriger Temperatur (bis etwa +15°) gedeihen die in Betracht kommenden Fäulniserreger schlechter und verlieren die Eier weniger an Flüssigkeit durch Verdampfen, als bei mittleren Temperaturen, von +15 bis 30°. Die Temperatur darf jedoch nicht unter —1° sinken, da sonst die Eier gefrieren und platzen können.

Es seien zunächst einige eigene Versuche angeführt, bei denen die Eier nur in guter Luft bei niedriger Temperatur aufbewahrt wurden, ohne daß die Eier in einem Einbetttungsstoff, wie Spreu, Sand oder dergl. lagen.

Versuch 1. Eier im Keller aufbewahrt, auf Eierbrett mit der Spitze nach unten hin aufgestellt. Ende Mai 1903 wurden 23 Eier mit dem spitzen Ende nach unten auf einem Eierbrett aufgestellt, das in Abständen von etwa 2,5 cm so weite, runde Löcher hatte, daß die Eier genügend fest standen und

unten an den Enden so hohe Querleisten als Füße besaß, daß die Luft auch von unten her die Eier genügend bestreichen konnte. Das Eierbrett stand in einem nach Norden gelegenen, luftigen, hellen Keller, in dem alle Versuchseier aufbewahrt wurden. Die Temperatur dieses Raumes lag während der Versuchsdauer bei 12 bis 15°, die höchste Temperatur betrug 20,6°, die niedrigste 7,5°; die relative Feuchtigkeit schwankte im ganzen nur zwischen 60 und 80 %, sie überschritt selten 80 %. Der Keller wurde sauber gehalten, aber trotzdem kam doch etwas Staub hinein beim Betreten des Raumes und beim Öffnen des Fensters, was täglich geschah, falls es draußen nicht zu heiß oder zu feucht war.

Am 27. XI. 03 wurden einige Eier geprüft; sie hatten gutes Aussehen und guten Geruch. Ihr Geschmack war in gekochtem Zustande leidlich gut, wenn auch trocken, auch bei den gebratenen Eiern machte sich das Alter der Eier zwar bemerkbar, aber sie waren recht gut genießbar. Die Prüfung wurde am 8. I. 04, 12. II. 04 und am 17. III. 04 wiederholt. Am 17. III. 04 waren die Eier noch gut erhalten und durchaus genießbar, wenn sie auch trocken schmeckten.

Schon dieser Versuch zeigt, daß sich Eier, wenn sie sauber gesammelt sind, in guter, nicht zu warmer Luft viele Monate lang (in diesem Falle fast 10 Monate lang) halten können, ohne ihren Gebrauchswert zu verlieren.

Tabelle I.

No. des Eies	Das Ei war gelegt am	Das Ei wurde in den Versuch gebracht am	Alter des Eies	Gewicht des Eies	Das Ei wurde aus dem Versuch genommen am	Das Ei war im Versuch	Gewichtsabnahme während der Versuchsdauer		Abnahme pro Tag der Versuchsdauer
	1903	1903	Tage	g		Tage	g	%	%
1	25. V.	26. V.	1	43,34	27. XI. 03	185	7,24	16,71	0,0903
2	25. V.	26. V.	1	44,60	27. XI. 03	185	7,34	16,46	0,0890
3	25. V.	26. V.	1	51,96	27. XI. 03	185	7,20	13,86	0,0767
4	25. V.	26. V.	1	49,37	27. XI. 03	185	5,44	11,02	0,0596
5	25. V.	26. V.	1	49,10	8. I. 04	227	10,19	20,75	0,0914
6	25. V.	26. V.	1	54,25	8. I. 04	227	9,36	17,25	0,0760
7	25. V.	26. V.	1	56,09	8. I. 04	227	9,78	17,44	0,0768
8	26. V.	27. V.	1	38,98	8. I. 04	226	5,63	14,08	0,0623
10	26. V.	27. V.	1	53,58	8. I. 04	226	7,68	14,32	0,0634
11	26. V.	27. V.	1	52,41	8. I. 04	226	8,04	15,35	0,0679
9	26. V.	27. V.	1	48,21	12. II. 04	261	9,78	16,12	0,0618
12	26. V.	27. V.	1	54,84	12. II. 04	261	10,58	19,30	0,0739
13	26. V.	27. V.	1	59,62	12. II. 04	261	9,34	15,66	0,0600
14	26. V.	27. V.	1	56,79	12. II. 04	261	12,59	22,17	0,0850
17	27. V.	28. V.	1	47,49	12. II. 04	260	9,09	19,14	0,0736
15	27. V.	28. V.	1	41,18	17. III 04	294	7,73	18,76	0,0638
16	27. V.	28. V.	1	42,69	17. III. 04	294	7,56	17,70	0,0602
18	27. V.	28. V.	1	51,72	17. III. 04	294	8,66	16,75	0,0570
19	27. V.	28. V.	1	44,08	17. III. 04	294	9,68	21,96	0,0747
20	27. V.	28. V.	1	58,23	17. III. 04	294	8,12	13,95	0,0474
21	27. V.	28. V.	1	52,59	17. III. 04	294	9,90	18,82	0,0640
22	27. V.	28. V.	1	52,37	17. III. 04	294	11,64	22,23	0,0756
23	27. V.	28. V.	1	53,56	17. III. 04	294	7,70	14,38	0,0489
								Mittel	**0,0695**

Ein anderes Verfahren besteht darin, die Eier von Zeit zu Zeit auf dem Eierbrett umzudrehen.

Diese Art der Aufbewahrung ist von verschiedenen Seiten empfohlen, damit der Dotter sich nicht ganz nach einem Ende des Eies hinziehen und mit der Eischale und der Außenluft in Berührung kommen kann, denn er verdirbt leichter als das Eiweiß. So schreibt Donger[1]) vor, daß die Eier genau senkrecht stehen und alle paar Wochen umgedreht werden müssen. Von anderer Seite[2]) wird empfohlen, die Eierbretter nicht mit runden, sondern mit eckigen Löchern zu versehen, damit die Eier noch weniger mit dem Holz in Berührung kommen, sowie sie alle 8 Tage umzukehren. C. J. Burmeister sagt, das Umstellen der Eier sei alle 8 bis 10 Tage nötig, da der Eidotter auf alle Fälle von der Eischale und damit von der Außenluft fern gehalten werden müßte; die Eier könnten dabei sowohl auf Eierbrettern wie auch in Kisten mit gutem Packungsmaterial aufbewahrt werden. Nach einem dänischen Patent No. 6359[4]) werden die Eier nicht dann und wann umgestellt, sondern fortwährend in einem kühlen Raum bei rotem Licht in drehender Bewegung gehalten, bei diesen Maßnahmen sollen sich die Eier gut halten.

Versuch 2. Eier im Keller aufbewahrt, auf dem Eierbrett aufgestellt, jede Woche einmal umgekehrt. 24 Eier wurden anfangs Juni 1903 in gleicher Weise wie die Eier bei Versuch 1 neben diesen aufgestellt, zunächst mit der Spitze nach unten, dann aber alle 7 Tage umgekehrt, sodaß eine Woche lang die Spitze nach unten, die andere Woche lang nach oben stand. Die Eier wurden am 27. XI. 03, 8. I. 04, 12. II. 04 und 17. III. 04 geprüft. Das Resultat der Prüfungen war denen bei Versuch 1 gleich. Das öftere Umdrehen der Eier hatte in diesem Falle keinen Vorteil ergeben; die Eier bei Versuch 1, welche ruhig gestanden hatten, waren ebenso gut erhalten als die in Versuch 2.

Tabelle II.

No. des Eies	Das Ei war gelegt am 1903	Das Ei wurde in den Versuch gebracht am 1903	Alter des Eies Tage	Gewicht des Eies g	Das Ei wurde aus dem Versuch genommen am	Das Ei war im Versuch Tage	Gewichtsabnahme während der Versuchsdauer g	Gewichtsabnahme während der Versuchsdauer %	Abnahme pro Tag der Versuchsdauer %
1	2. VI.	3. VI.	1	44,82	27. XI. 03	177	6,32	14,10	0,0798
2	2. VI.	3. VI.	1	45,25	27. XI. 03	177	5,39	11,91	0,0673
3	2. VI.	3. VI.	1	44,77	27. XI. 03	177	7,06	15,78	0,0892
4	2. VI.	3. VI.	1	45,30	27. XI. 03	177	7,11	15,70	0,0887
5	2. VI.	3. VI.	1	51,90	8. I. 04	219	9,56	18,42	0,0848
6	2. VI.	3. VI.	1	52,77	8. I. 04	219	11,59	21,96	0,1003
7	2. VI.	3. VI.	1	55,95	8. I. 04	219	8,05	14,39	0,0657
9	2. VI.	3. VI.	1	58,97	8. I. 04	219	8,08	13,70	0,0626
10	3. VI.	4. VI.	1	42,63	8. I. 04	218	6,49	15,22	0,0705
11	3. VI.	4. VI.	1	45,36	8. I. 04	218	6,26	13,80	0,0633
8	2. VI.	3. VI.	1	53,35	12. II. 04	253	8,50	15,93	0,0630
12	3. VI.	4. VI.	1	44,93	12. II. 04	252	11,78	26,22	0,1040
13	3. VI.	4. VI.	1	44,37	12. II. 04	252	10,88	24,52	0,0973

[1]) Braunschweig. Landw. Ztg. 68, No. 48; Referat in Deutsche Landw. Presse 1902, 29, 463
[2]) Pharm. Ztg. 1902, 47, 449.
[3]) Amtsbl. d. Landwirtschaftskammer f. d. Reg.-Bez. Wiesbaden 1901, 2.
[4]) Vergl. Chemiker Ztg. 1904, 28, 308.

No des Eies	Das Ei war gelegt am 1903	Das Ei wurde in den Versuch gebracht am 1903	Alter des Eies Tage	Gewicht des Eies g	Das Ei wurde aus dem Versuch genommen am	Das Ei war im Versuch Tage	Gewichtsabnahme während der Versuchsdauer g	Gewichtsabnahme während der Versuchsdauer %	Abnahme pro Tag der Versuchsdauer %
14	3. VI.	4. VI.	1	52,22	12. II. 04	252	9,04	17,71	0,0703
17	3. VI.	4. VI.	1	53,60	12. II. 04	252	11,97	23,33	0,0886
15	3. VI.	4. VI.	1	57,59	17. III. 04[1])	252	13,72	23,81	0,0833
16	3. VI.	4. VI.	1	52,90	17. III. 04	286	8,36	15,80	0,0553
18	3. VI.	4. VI.	1	59,21	17. III. 04	286	9,86	16,65	0,0582
19	3. VI.	4. VI.	1	62,21	17. III. 04	286	11,45	14,81	0,0644
20	4. VI.	4. VI.	0	48,91	17. III. 04	286	9,13	18,67	0,0652
21	4. VI.	4. VI.	0	54,65	17. III. 04	286	8,84	16,18	0,0565
22	4. VI.	4. VI.	0	54,11	17. III. 04	286	14,38	26,58	0,0929
23	4. VI.	4. VI.	0	52,33	17. III. 04	286	12,42	23,73	0,0830
24	4. VI.	4. VI.	0	52,19	17. III. 04	286	7,94	15,18	0,0530
								Mittel	**0,0753**

Versuch 3. Eier im Eisschrank auf dem Eierbrett aufbewahrt. Während bei den Versuchen 1 und 2 die Eier auf Eierbrettern frei im Kellerraum aufgestellt waren, wurden die 18 Eier in Versuch 3 auf einem Eierbrett im Eisschrank aufbewahrt, der im gleichen Keller stand. In dem Eisschrank betrug die Temperatur wenige Grad über Null, der Feuchtigkeitsgrad der Luft darin war hoch, da die von außen aus dem Kellerraum mit 60 bis 80 % eintretende Luft beim Abkühlen im Eisschrank eine höhere relative Feuchtigkeit annahm. Der Eisschrank wurde öfter geöffnet, da darin neben den Eiern noch andere Sachen aufbewahrt wurden, die jedoch keinen besonderen Geruch oder Geschmack an die Eier abgeben konnten. Die Ende Mai 1903 in den Versuch genommenen Eier wurden zuerst nach 6 Monaten, am 26. XI. 03, genauer geprüft; alle sahen gut aus. Der Geschmack der Eier in gekochtem und gebratenem Zustande war recht gut, nicht gerade frisch, aber bedeutend besser als der von den gleich lange Zeit offen im Keller aufbewahrten Eiern der Versuche 1 und 2. Am 7. I. 04 und 17. III. 04 wurde die Prüfung der Eier wiederholt; der Rest der Eier wurde am 28. IV. 04, also nach 11 Monaten, aus dem Versuch genommen. Ein Ei zeigte beim Durchleuchten einen dunklen Fleck und war geöffnet kaum noch genießbar, die anderen Eier waren noch gut brauchbar. Sie schmeckten besser als die frei im Keller oder in Häcksel und in Sand (Versuch 6 und 7) aufbewahrten Eier, jedoch hatten die gleich lange Zeit in Wasserglaslösung aufbewahrten Eier in gebratenem Zustande einen viel angenehmeren Geschmack, da sie nicht so trocken waren.

Die Einzelergebnisse waren folgende:

---

[1]) Kaum noch genießbar.

Tabelle III.

No. des Eies	Das Ei war gelegt am 1903	Das Ei wurde in den Versuch gebracht am 1903	Alter des Eies Tage	Gewicht des Eies g	Das Ei wurde aus dem Versuch genommen am	Das Ei befand sich im Versuch Tage	Gewichtsabnahme während der Versuchsdauer g	Gewichtsabnahme während der Versuchsdauer °/o	Abnahme pro Tag der Versuchsdauer °/o
3	22. V.	23. V.	1	43,94	26. XI. 03	187	4,62	10,52	0,0562
8	23. V.	25. V.	2	50,38	26. XI. 03	185	3,65	7,25	0,0392
16	24. V.	25. V.	1	52,03	26. XI. 03	185	4,26	8,19	0,0443
7	23. V.	25. V.	2	47,20	8. I. 04	228	5,56	11,78	0,0517
9	23. V.	25. V.	2	51,82	8 I. 04	228	5,06	9,77	0,0428
17	24. V.	25. V.	1	57,67	8. I. 04	228	6,13	10,63	0,0466
12	24. V.	25. V.	1	47,65	12. II. 04	263	4,97	10,43	0,0397
13	24. V.	25. V.	1	45,71	12. II. 04	263	6,42	14,05	0,0534
14	24. V.	25. V.	1	45,92	12. II. 04	263	6,78	14,76	0,0561
15	24. V.	25. V.	1	49,92	12. II. 04	263	6,23	12,95	0,0473
1	22. V.	23. V.	1	44,86	17. III. 04	299	6,48	14,44	0,0483
5	22. V.	23. V.	1	56,80	17. III. 04	299	8,22	14,47	0,0484
10	24. V.	25. V.	1	47,26	17. III. 04	297	7,20	15,24	0,0513
11	24. V.	25. V.	1	45,50	17. III. 04	297	6,40	14,07	0,0474
2	22. V.	23. V.	1	43,28	28. IV. 04	341[1])	8,89	20,54	0,0602
4	22. V.	23. V.	1	50,11	28. IV. 04	341	6,50	12,97	0,0380
6	23. V.	25. V.	2	46,59	28. IV. 04	339	5,17	11,36	0,0335
18	24. V.	25. V.	1	58,01	28. IV. 04	339	8,15	14,06	0,0415
								Mittel	0,0470

Die Eier im Eisschrank waren gegenüber den frei im Keller aufbewahrten Eiern wenig eingetrocknet, weil ja einmal die Temperatur im Eisschrank niedriger war und andererseits die Luftfeuchtigkeit in dem Schrank wohl meist nahezu 100°/o betrug. Diese hohe Luftfeuchtigkeit schloß aber für die Eier eine große Gefahr in sich, da sie dem Eindringen von Fäulniserregern Vorschub leistet. Dies zeigte sich bei 24 Eiern, die etwa 2 Monate lang in einer flachen Glasschale in einem anderen Eisschrank lagen und sich dort gut zu halten schienen; als dann eines Tages durch einige Tropfen Wasser ein Ei naß geworden war und verdarb, waren in wenigen Tagen alle Eier verdorben. Vielleicht wäre dies nicht geschehen, wenn die Eier auf einem Eierbrett getrennt voneinander gestanden hätten. Einige Eier wurden recht lange Zeit im Eisschrank aufbewahrt; 8 Eier, die Mitte März 1903 gelegt und im Eisschrank mit der Spitze nach unten aufgestellt waren, hatten sich bis Anfang Oktober 1904 mit Ausnahme von einem Ei noch gut gehalten. Das eine verdorbene Ei war schon äußerlich als solches erkennbar, da es bläulich aussah. Beim Durchleuchten wiesen die Eier einen großen Luftraum auf, zeigten aber im Innern keine Flecken, geöffnet hatten sie einen durchaus guten Geruch. Die Eidotter hafteten an der Schale, lösten sich aber bei vorsichtiger Behandlung von ihr ab, ohne dabei zu zerfallen. Das Eiweiß war fast völlig klar, jedoch etwas dunkler gefärbt und zähflüssiger als frisches. Für Speisen waren die Eier gut brauchbar. In ähnlicher Weise erhalten waren 10 Eier, die 1 Jahr 3 Monate, von Juli 1903 an, im Eisschrank aufbewahrt waren.

[1]) Kaum noch genießbar.

Ein Ei war verdorben, die anderen Eier waren zwar stark eingetrocknet, eigneten sich aber zum Verbrauch in Backwerk recht gut.

Kaltlagerung von Eiern. Diese kleinen Versuche mit der Aufbewahrung von Eiern im Eisschrank bestätigten die anderweitige Erfahrung, daß gute Eier sich in guter Luft und bei niedriger Temperatur lange Zeit halten. Von dieser Erfahrung ist besonders im letzten Jahrzehnt, in welchem die Einrichtungen von Kühlanlagen so gewaltige Fortschritte gemacht haben, Nutzen gezogen bei der Aufbewahrung von großen Eiermengen. Zuerst sind Versuche im großen in Nordamerika angestellt worden und zwar mit so gutem Erfolge, daß 1902 in den Vereinigten Staaten schon ungefähr 1000 Millionen Eier kalt gelagert wurden [1]). Unabhängig von den amerikanischen Versuchen wurden in Neusüdwales [2]) in Kühlhäusern, welche dem Ackerbauministerium unterstellt waren, unter dessen Aufsicht 1897/98 Versuche mit der Kaltlagerung von Eiern gemacht, die recht günstig verliefen. In Deutschland wurden Eier wohl zuerst in Hamburg versuchsweise in größeren Massen kühl gelagert, jetzt gibt es schon etliche Kühlhausanlagen im Deutschen Reich, in denen man sich mit der Eierlagerung befaßt. Die in Kisten verpackten Eier werden in besonders eingerichteten Kühlräumen untergebracht, weil die Temperatur und der Feuchtigkeitsgrad der Luft, sowie die Luftzirkulation in ihnen anders geregelt werden müssen, als in Kühlräumen für andere Lebensmittel. Auch schon deshalb werden die Eier von anderen Lebensmitteln getrennt konserviert, weil sie leicht den Geruch und den Geschmack von anderen Stoffen, wie Wildpret, Fischen und Käsen, annehmen.

Über die Kaltlagerung von Eiern im allgemeinen und über die Art, wie die Eier in den Kühlhäusern behandelt werden, ist in den letzten Jahren eine größere Zahl von Mitteilungen in der Fachpresse erschienen, so in den landwirtschaftlichen Zeitschriften, in den für Lebensmittelhändler bestimmten Zeitungen und in den technischen Zeitschriften, welche sich mit der Kälteindustrie befassen. Zollikofer [3]) beschreibt in zwei Aufsätzen, wie die Kaltlagerung von Eiern in Hamburg ausgeführt wird, und spricht den Wunsch aus, daß auch die Eierverkaufsgenossenschaften selbst mit dem Kaltlagern Versuche machen und sich zu diesem Zweck entweder mit Schlachthofverwaltungen oder Meiereien, die über Kühlräume verfügen, in Verbindung setzen. Die Molkereigenossenschaft in Oldendorf [4]) im Rgierungsbezirk Stade hat 1903 bereits im Anschluß an die dortige Meierei eine Kühlanlage für Eier herstellen lassen, welche der Hamburger Kühlanlage ähnlich eingerichtet ist und zunächst für 90000 Eier ausreicht. In der Zeitschrift „Eis- und Kälteindustrie“ setzt Constanz Schmitz [5]) einem Eierhändler, dem durch falsche Behandlung eine größere Menge Eier im Kühlraum verdorben bezw. weniger schmackhaft geworden war, die Faktoren auseinander, die bei der Kaltlagerung von Eiern in Betracht kommen. Zunächst muß schon bei der Auswahl der Eier, die durch Kaltlagerung konserviert werden sollen, vorsichtig verfahren werden; sie müssen möglichst frisch und sauber, sowie die befruchteten unbebrütet sein. Letzteres spielt besonders bei den Eiern eine Rolle, welche im heißen Sommer vom Ausland kommen und während des Transports längere Zeit einer „Bruthitze“ ausgesetzt sind; diese Eier verderben später sehr leicht. Die Eier dürfen nicht ohne weiteres in den Kisten, in denen sie längere Zeit transportiert sind, in den Kühlraum gebracht werden, sondern die Kisten, das Packungsmaterial und die Eier selbst müssen

---

[1]) Deutsche Landw. Presse 1902, **29**, Handelsbeilage 54.

[2]) Eis- und Kälteindustrie 1900, **2**, 76.

[3]) E. Zollikofer: Die Eierkonservierung in Kühlräumen. — Hannow. Land- und Forstwirtsch. Ztg. 1902, 244 und Landw. Wochenblatt f. Schleswig-Holstein 1902, 425.

[4]) Deutsche Landw. Presse 1903, **30**, 142.

[5]) Constanz Schmitz: Kaltlagerung von Eiern. — Eis- und Kälteindustrie 1903, **5**, 65 und 82.

zunächst geprüft werden. Die Kisten und das Packungsmaterial werden untersucht, ob sie etwa auf dem Transport feucht geworden sind oder fremden Geruch angenommen haben; für die Untersuchung der Eier werden in der Regel nur Stichproben ans den einzelnen Kisten entnommen und mit der Eierlampe geprüft. Sind die Kisten, das Packungsmaterial und die Stichproben der Eier tadellos befunden, so kann die Sendung sofort in den Kühlraum eingebracht werden, anderenfalls müssen alle Eier mit der Eierlampe geprüft und die nicht fehlerfreien ausgesondert werden. Die guten Eier werden in völlig trockne Kisten und einwandfreies Packungsmaterial neu verpackt und erst dann in den Kühlraum gestellt. Als Packungsmaterial dient in der Regel Holzwolle; kleinere Mengeu von Eiern lassen sich gut in Kisten mit Wellpappeneinsätzen verpacken, jedes Ei liegt darin, in einem Fach für sich und dadurch werden Feuchtigkeitsansammlungen an den Berührungsflächen zweier Eier, die dem Eindringen von Fäulniserregern Vorschub leisten könnten, völlig vermieden. Beim Verpacken der Eier und beim Aufstellen der Kisten ist besonders darauf zu achten, daß die Luft die Eier von allen Seiten umspülen kann; die Kisten dürfen daher nicht fest aufeinander gesetzt werden. Die Luft im Kühlraum muß möglichst konstant auf 0° gehalten werden; die Temperatur soll höchstens um 1° nach oben und nach unten schwanken; unter —1° darf sie keinesfalls sinken, da sonst die Gefahr des Gefrierens und Platzens für die Eier entsteht. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft soll möglichst in der Mitte von 75—80% der möglichen Feuchtigkeit liegen, sodaß die Eier noch verdunstendes Wasser abgeben können, aber vor starkem Eintrocknen geschützt sind. Da nun die Eier einen so genau inne zu haltenden Grad von Wärme und Feuchtigkeit der Luft erfordern und sie, wie schon erwähnt, leicht Geruch und Geschmack von fremden Stoffen annehmen, ist es zweckmäßig keine anderen Lebensmittel mit den Eiern zusammen in einem Kühlraum unterzubringen. Um gleichmäßig kalte und gleich feuchte, frische Luft bei den Eiern zu erhalten, ist neben der Kühlung des Lagerraums umfassende Ventilation darin nötig. Kühlung und Ventilation könnten beide zusammen durch reichliche Zufuhr kalter Luft bewirkt werden, nach den Erfahrungen der Praxis ist aber das getrennte System zweckmäßiger, d. h. die richtige Temperatur im Lagerraum wird mittels Kühlröhren aufrecht erhalten und die zugeführte Luft ausserhalb des Lagerraums abgekühlt und getrocknet.

Beim Herausnehmen aus dem Kühlraum dürfen die Eier nicht ohne Vorsichtsmaßregeln in höhere Temperatur gebracht werden. Der Taupunkt der Luft, in die die Eier hineinkommen, muß unter der Temperatur des Kühlraums liegen, d. h. die Luft muß so trocken sein, daß sie sich unter die Temperatur des Kühlraums und also auch der Eier abkühlen müßte, ehe sich Wasser aus ihr niederschlägt. Liegt der Taupunkt höher, so schlägt sich sofort Luftfeuchtigkeit auf die Eier nieder und kann Veranlassung zu ihrem baldigen Verderben geben. Die Eier werden daher zweckmäßigerweise, ehe sie ins Freie gelangen, in einem trocknen Vorraum des Kühlhauses vorgewärmt. Nach einem patentamtlich geschützten Verfahren wird meist die Luft des Vorraums in der Weise getrocknet, daß sie auch unter ihren Taupunkt abgekühlt und dann wieder bis zur gewünschten Temperatur angewärmt wird. Da die Durchwärmung der Eier im Vorraum einige Zeit in Anspruch nimmt, können die Eier dort ohne Zeitverlust geprüft sowie nötigen Falls sortiert und neu verpackt werden. Es empfiehlt sich, die Eier möglichst bis kurz vor dem Verbrauch im Kühlraum zu belassen.

Die Kosten der Kaltlagerung der Eier sollen[1]) etwa 15% ihres Wertes betragen. In Deutschland werden im allgemeinen nur Eier aus Rußland und den Donauländern in Kühlräumen gelagert, da der Überschuß der in Deutschland während der Hauptlegezeit der Hühner produzierten Eier gegenüber dem Verbrauch in dieser Zeit nicht groß ist und die einheimischen Eier vielfach in kleineren Mengen von den Produzenten selbst und von in der Nähe wohnenden Käufern konserviert werden. Außerdem sind die ausländischen Eier billiger im Einkauf und sollen sich zum Aufbewahren in Kühlräumen besonders eignen, weil ihre dicke und dichte Schale den Eiinhalt gut vor dem Eintrocknen schützt.

[1]) Vergl. Deutsche Landw. Presse 1901, 28, 84.

Nach Schätzungen von sachverständiger Seite sind in Deutschland im Jahre 1904 etwa 100 Millionen Eier in Kühlräumen kalt gelagert worden.

Durch das Entgegenkommen der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen in Berlin war mir Gelegenheit gegeben, eine Anlage für Kaltlagerung von Eiern bei dieser Gesellschaft eingehend zu besichtigen. Die Gesellschaft erklärte sich auch in dankenswerter Weise bereit, eine Anzahl Eier zu Versuchszwecken in ihren Kühlräumen zwischen anderen Eiern aufzubewahren.

Versuch 4. Eier im Eierkühlraum der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen in Berlin aufbewahrt.

45 zwei bis neun Tage alte Eier wurden in eine Eierversandkiste, in der die Eier in Fächern aus Stroh, jedes für sich, lagen, gepackt, nachdem kurz vorher nochmals ihr Gewicht festgestellt war, um zu sehen, wieviel die Eier vorher durch Eintrocknen an Gewicht verloren hatten. Die Kiste wurde am 27. VI. 03 versiegelt und in einem Kühlraum der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen auf einer großen Eierkiste hingestellt. Nach etwa 5 Monaten, am 25. XI. 03, wurden die Eier zum ersten Male nachgesehen und einige davon zwecks weiterer Prüfung entnommen. Die Eier sahen gut aus und hatten guten Geruch. Einige Eier davon wurden sogleich gekocht; ihr Geschmack war gut, etwa wie der von 3 Wochen alten Eiern; einige andere Eier wurden noch eine Woche lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt, um zu sehen, ob sie nach der Herausnahme aus dem Kühlraum schneller an Güte einbüßen würden; dies war nicht der Fall. Am 8. I. 04 wurden wieder 8 Eier geprüft; sie waren bis auf eines, dessen Eiweiß etwas gelblich gefärbt war, gut erhalten. Am 2. II. 04 und 10. III. 04 wurde die Prüfung der Eier mit ähnlich gutem Resultat wiederholt; nur ein Ei war mangelhaft geworden, es wies beim Durchleuchten einen etwa erbsengroßen dunklen Fleck auf, sein Inhalt war jedoch zu Speisen noch gut verwertbar. Da am 16. III. 04 der betreffende Eierkühlraum außer Betrieb kam, wurde auch der Rest der Eier aus dem Versuch genommen. Alle Eier erwiesen sich beim Durchleuchten als unverdorben; ihr Geschmack war gekocht zwar nicht frisch, aber ziemlich gut, auch gebraten hatten die Eier noch guten, wenn auch etwas trockenen Geschmack. Die Eier hatten jedoch an Wohlgeschmack weniger verloren als die offen im Keller und im Eisschrank aufbewahrten. Dieses gute Resultat bei der Aufbewahrung der Eier im Kühlraum ist um so bemerkenswerter, als die Eier fast 9 Monate lang im Kühlraum gelagert hatten, während sie sonst kaum über 6 bis 7 Monate dort aufbewahrt wurden. Die Einzelergebnisse waren folgende:

Tabelle IV.

No. des Eies	Das Ei war gelegt am 1903	Das Ei wurde gewogen am 1903	Gewicht des Eies g	Gewichtsabnahme des Eies vom Tage der ersten Wägung bis zum Einbringen in den Kühlraum am 27. VI. 03 g	Das Ei wurde aus dem Kühlraum genommen und gewogen am	Das Ei war im Kühlraum Tage	Gewichtsabnahme des Eies während der Aufbewahrung im Kühlraum g	%	Abnahme pro Tag der Aufbewahrung im Kühlraum %
1	18. VI.	19. VI.	43,58	0,38	25. XI. 03	151	2,49	5,76	0,0382
2	18. VI.	19. VI.	40,15	0,33	25. XI. 03	151	2,47	6,20	0,0411
3	18. VI.	19. VI.	41,09	0,36	25. XI. 03	151	2,66	5,28	0,0350
6	19. VI.	20. VI.	43,72	0,38	25. XI. 03	151	3,44	7,94	0,0526

No. des Eies	Das Ei war gelegt am 1903	Das Ei wurde gewogen am 1903	Gewicht des Eies g	Gewichtsabnahme des Eies vom Tage der ersten Wägung bis zum Einbringen in den Kühlraum am 27. VI. 03 g	Das Ei wurde aus dem Kühlraum genommen und gewogen am	Das Ei war im Kühlraum Tage	Gewichtsabnahme des Eies während der Aufbewahrung im Kühlraum g	Gewichtsabnahme des Eies während der Aufbewahrung im Kühlraum %	Abnahme pro Tag der Aufbewahrung im Kühlraum %
7	19. VI.	20. VI.	43,53	0,30	25. XI. 03	151	2,37	5,48	0,0363
11	19. VI.	20. VI.	54,07	0,38	25. XI. 03	151	3,40	6,33	0,0419
12	20. VI.	20. VI.	40,86	0,35	25. XI. 03	151	3,04	7,50	0,0497
4	18. VI.	19. VI.	42,87	0,30	6. I. 04	193	2,52	5,92	0,0307
5	19. VI.	20. VI.	43,66	0,30	6. I. 04	193	3,02	6,97	0,0361
8	19. VI.	20. VI.	49,35	0,32	6. I. 04	193	2,98	6,08	0,0315
9	19. VI.	20. VI.	51,35	0,31	6. I. 04	193	3,05	5,97	0,0310
10	19. VI.	20. VI.	54,69	0,29	6. I. 04	193	2,89	5,31	0,0275
13	20. VI.	20. VI.	42,29	0,30	6. I. 04	193	3,08	7,01	0,0363
14	20. VI.	20. VI.	50,61	0,49	6. I. 04	193	2,40	4,79	0,0248
15	21. VI.	22. VI.	46,13	0,20	6. I. 04	193	3,19	6,95	0,0360
17	21. VI.	22. VI.	45,72	0,24	2. II. 04	220	3,75	8,24	0,0375
18	21. VI.	22. VI.	52,90	0,30	2. II. 04	220	4,98	9,74	0,0430
19	21. VI.	22. VI.	52,00	0,34	2. II. 04	220	5,38	10,38	0,0472
20	21. VI.	22. VI.	55,58	0,22	2. II. 04	220	3,42	6,18	0,0281
23	22. VI.	23. VI.	44,55	0,27	2. II. 04	220	5,42	12,24	0,0556
24	22. VI.	23. VI.	43,92	0,22	2. II. 04	220	4,18	9,57	0,0435
25	22. VI.	23. VI.	46,26	0,31	2. II. 04[1]	220	6,00	13,06	0,0594
26	22. VI.	23. VI.	53,40	0,18	2. II 04	220	3,60	6,77	0,0308
16	21. VI.	22. VI.	46,88	0,21	10. III. 04	257	3,80	8,14	0,0317
21	22. VI.	23. VI.	38,00	0,22	10. III. 04	257	5,52	14,63	0,0570
22	22. VI.	23. VI.	42,92	0,16	10. III. 04	257	3,48	8,14	0,0317
27	23. VI.	24. VI.	42,14	0,14	10. III. 04	257	4,19	9,98	0,0388
28	23. VI.	24. VI.	45,48	0,12	10. III. 04	257	3,27	7,21	0,0280
29	23. VI.	24. VI.	49,01	0,12	10. III. 04	257	3,41	6,98	0,0271
30	23. VI.	24. VI.	44,65	0,13	10. III. 04	257	3,74	8,40	0,0327
33	23. VI.	24. VI.	54,76	0,15	10. III. 04	257	3,57	6,54	0,0254
34	23. VI.	24. VI.	52,23	0,16	10. III. 04	257	3,97	7,62	0,0297
35	24. VI.	25. VI.	41,12	0,13	10. III. 04	257	4,49	10,95	0,0426
37	24. VI.	25. VI.	47,38	0,10	10. III. 04	257	3,79	8,02	0,0312
38	24. VI.	25. VI.	44,24	0,10	10. III. 04[2]	257	—	—	—
40	24. VI.	25. VI.	50,45	0,13	10. III. 04	257	4,64	9,22	0,0359
41	24. VI.	25. VI.	55,72	0,11	10. III. 04	257	3,84	6,90	0,0269
42	24. VI.	25. VI.	53,34	0,11	10. III. 04	257	3,92	7,37	0,0287
31	23. VI.	24. VI.	50,65	0,19	16. III. 04	263	5,22	10,35	0,0393
32	23. VI.	24. VI.	54,25	0,17	16. III. 04	263	4,66	8,62	0,0328
36	24. VI.	25. VI.	45,58	0,09	16. III. 04	263	6,57	14,44	0,0549
39	24. VI.	25. VI.	48,31	0,16	16. III. 04	263	6,17	12,28	0,0487
43	24. VI.	25. VI.	56,63	0,13	16. III. 04	263	4,41	7,81	0,0297
44	24. VI.	25. VI.	53,73	0,13	16. III. 04	263	3,40	6,42	0,0244
45	25. VI.	25. VI.	53,21	0,16	16. III. 04	263	4,47	8,40	3,0320
								Mittel	0,0369

[1]) Das Ei war unbrauchbar.

[2]) Das Ei war zerschlagen; der Inhalt war brauchbar.

Versuch 5. Eier in einem gewöhnlichen Kühlraum aufbewahrt.

Zum Vergleich mit dem Versuch 4 wurden 45 Eier, in gleicher Weise verpackt wie in Versuch 4, in einem kleineren Kühlraum, der nicht der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen gehörte und auch zur Aufbewahrung von Butter und dergleichen Nahrungsmitteln diente, gelagert. Die Temperatur dieses Kühlraumes wurde auf +1 bis +5° gehalten; sie war deswegen nicht so konstant, weil die Kühlmaschine nicht dauernd in Betrieb war, sondern nur einmal des Tages einige Stunden lief. Der Feuchtigkeitsgrad der Luft war niedriger und die Durchlüftung stärker als im Eierkühlraum der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen, denn die Kühlung wurde nicht für sich durch Kühlröhren bewirkt, sondern Kühlung und Ventilation erfolgten beide durch Zuführung kalter Luft. Wie zu erwarten war, trockneten die am 14. VII. 04 in den Kühlraum gebrachten Eier viel stärker ein, als die im Kühlraum der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen.

Am 11. XII. 03, also nach 5 Monaten, wurden die Eier nachgesehen und äußerlich für gut befunden, einige Eier wurden entnommen und gekocht bezw. gebraten. Ihr Geschmack war gut bis auf einen geringen, an Teer erinnernden Beigeschmack, den die Eier von der neueingebauten Isoliermasse des Kühlraumes angenommen hatten; ein eigenartiger Geruch war in dem Kühlraum selbst schwach vorhanden, an den Eiern jedoch nicht wahrzunehmen. Es zeigte sich hier, wie außerordentlich empfindlich Eier gegen fremde Geschmacksstoffe sind. Bei den gebratenen Eiern war der Beigeschmack durch das Braten mit Butter fast völlig verdeckt worden. Die Prüfung der Eier wurde am 14. I. 04 und 13. II. 04 wiederholt; sie waren noch gut erhalten, wenn auch schon ziemlich stark eingetrocknet, was sich auch am Geschmack der gekochten und gebratenen Eier deutlich ausprägte. Am 8. VI. 04 wurde der Rest der Eier aus dem Versuch genommen; beim Durchleuchten der Eier machte sich ihre starke Austrocknung durch die Größe des Luftraumes bemerkbar. Das Eiweiß der Eier war dunkler und dickflüssiger geworden, aber klar geblieben. Der Geschmack war noch ziemlich gut, wenn auch trocken; der früher bemerkte Beigeschmack war noch vorhanden, aber nicht stärker geworden. Einige Eier blieben nach der Herausnahme aus dem Kühlraume noch 14 Tage bei Zimmertemperatur liegen; eine Veränderung während dieser Zeit konnte an ihnen nicht festgestellt werden.

Die Eier hatten während der 9 Monate langen Aufbewahrungszeit beinahe ebensoviel durch Eintrocknen und dadurch auch an Wohlgeschmack verloren, als die frei im Keller aufgestellten Eier der Versuche 1 und 2. Der Verlust bei diesen betrug bei den drei Versuchen etwa 20 % des Gewichtes der Eier, während die im Eisschrank aufbewahrten Eier (Versuch 3) in 11 Monaten kaum 15 % und die im Kühlraum der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen aufbewahrten Eier in rund 9 Monaten kaum 10 % ihres Gewichts durch Eintrocknen eingebüßt hatten; dementsprechend war auch der Geschmack der zuletzt erwähnten Eier der beste.

Die Einzelergebnisse waren folgende:

Tabelle V.

No. des Eies	Das Ei war gelegt am 1903	Das Ei wurde gewogen am 1903	Gewicht des Eies g	Gewichtsabnahme des Eies vom Tage der ersten Wägung bis zum Einbringen in den Kühlraum am 14. VII. 03 g	Das Ei wurde aus dem Kühlraum genommen und gewogen am	Das Ei war im Kühlraum Tage	Gewichtsabnahme des Eies während der Aufbewahrung im Kühlraum g	Gewichtsabnahme des Eies während der Aufbewahrung im Kühlraum %	Abnahme pro Tag der Aufbewahrung im Kühlraum %
1	4. VII.	6. VII.	39,19	0,47	11. XII. 03	150	4,80	12,40	0,0826
2	4. VII.	6. VII.	40,90	0,39	11. XII. 03	150	5,02	12,39	0,0826
6	5. VII.	6. VII.	48,09	0,62	11. XII. 03	150	6,30	13,27	0,0885
7	5. VII.	6. VII.	43,31	0,16	11. XII. 03	150	5,65	13,09	0,0873
11	6. VII.	6. VII.	43,47	0,51	11. XII. 03	150	4,85	11,28	0,0753
12	6. VII.	6. VII.	42,27	0,46	11. XII. 03	150	4,53	10,83	0,0722
3	4. VII.	6. VII.	50,70	0,40	14. I. 04	184	4,78	9,50	0,0516
5	5. VII.	6. VII.	52,57	0,32	14. I. 04[1]	184	6,59	12,61	0,0686
8	5. VII.	6. VII.	44,39	0,40	14. I. 04	184	4,67	10,62	0,0577
9	5. VII.	6. VII.	39,22	0,65	14. I. 04	184	7,79	20,20	0,1097
13	6. VII.	6. VII.	51,63	0,47	14. I. 04	184	5,07	9,91	0,0539
14	6. VII.	6. VII.	58,68	0,50	14. I. 04	184	5,83	10,02	0,0545
4	4. VII.	6. VII.	50,77	0,51	13. II. 04	214	7,66	15,24	0,0712
10	6. VII.	6. VII.	40,81	0,77	13. II. 04	214	11,64	29,08	0,1359
15	6. VII.	8. VII.	43,80	0,31	13. II. 04	214	4,61	10,60	0,0495
16	6. VII.	8. VII.	58,60	0,38	13. II. 04	214	8,13	13,96	0,0653
17	7. VII.	8. VII.	53,97	0,30	13. II. 04	214	6,32	11.77	0,0550
18	7. VII.	8. VII.	46,41	0,28	13. II. 04	214	5,31	11,51	0,0538
19	7. VII.	8. VII.	50,82	0,39	13. II. 04	214	6,81	13,50	0,0631
30	8. VII.	8. VII.	49,28	0,36	13. II. 04	214	7,24	14,80	0,0692
20	7. VII.	8. VII.	45,30	0,35	8. IV. 04	269	9,47	21,07	0,0783
21	7. VII.	8. VII.	41,04	0,24	8. IV. 04	269	6,62	16,23	0,0603
22	7. VII.	8. VII.	40,08	0,23	8. IV. 04	269	6,56	16,46	0,0612
23	7. VII.	8. VII.	38,82	0,30	8. IV. 04	269	7,12	18,49	0,0687
24	8. VII.	9. VII.	39,45	0,46	8. IV. 04	269	11,84	30,37	0,1128
25	8. VII.	8. VII.	42,03	0,33	8. IV. 04	269	8,31	19,92	0,0741
26	8. VII.	9. VII.	43,85	0,55	8. IV. 04	269	15,43	35,63	0,1355
27	8. VII.	9. VII.	43,52	0,38	8. IV. 04	269	9,45	21,90	0,0814
28	8. VII.	9. VII.	46,21	0,48	8. IV. 04	269	9,77	21,36	0,0794
29	8. VII.	9. VII.	48,08	0,38	8. IV. 04	269	9,46	19,82	0,0737
31	10. VII.	11. VII.	42,20	0,35	8. IV. 04	269	7,35	17,57	0,0653
32	10. VII.	11. VII.	43,35	0,22	8. IV. 04	269	9,40	21,79	0,0810
33	10. VII.	11. VII.	47,50	0,24	8. IV. 04	269	8,44	17,86	0,0664
34	10. VII.	11. VII.	49,55	0,20	8. IV. 04	269	8,89	18,01	0,0670
35	10. VII.	11. VII.	54,55	0,22	8. IV. 04	269	10,03	18,46	0,0686
36	12. VII.	13. VII.	47,20	0,10	8. IV. 04	269	11,25	23,89	0,0888
37	12. VII.	13. VII.	51,33	0,07	8. IV. 04	269	7,46	14,55	0,0542
38	12. VII.	13. VII.	50,73	0,07	8. IV. 04	269	8,45	16,68	0,0620
39	12. VII.	13. VII.	54,81	0,08	8. IV. 04	269	12,05	22,01	0,0818
40	12. VII.	13. VII.	52,88	0,07	8. IV. 04	269	10,77	20,40	0,0758

[1]) Das Ei war unbrauchbar.

No. des Eies	Das Ei war gelegt am 1903	Das Ei wurde gewogen am 1903	Gewicht des Eies g	Gewichtsabnahme des Eies vom Tage der ersten Wägung bis zum Einbringen in den Kühlraum am 14. VII. 03 g	Das Ei wurde aus dem Kühlraum genommen und gewogen am	Das Ei war im Kühlraum Tage	Gewichtsabnahme des Eies während der Aufbewahrung im Kühlraum g	%	Abnahme pro Tag der Aufbewahrung im Kühlraum %
41	12. VII.	13. VII.	47,91	0,08	8. IV. 04	269	9,40	19,66	0,0580
42	13. VII.	14. VII.	47,62	—	8. IV. 04	269	8,10	17,01	0,0632
43	13. VII.	14. VII.	49,65	—	8. IV. 04	269	12,91	26,00	0,0966
44	13. VII.	14. VII.	53,74	—	8. IV. 04	269	11,90	22,14	0,0823
45	13. VII.	14. VII.	55,33	—	8. IV. 04	269	12,10	21,87	0,0813
								Mittel	**0,0726**

Betrachtet man die in den Tabellen 1 bis 5 angegebenen, in Prozenten ausgedrückten Mittelzahlen für die tägliche Gewichtsabnahme der Eier, so zeigt sich dasselbe Verhältnis. Die im Kühlraum der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen konservierten Eier sind bei weitem am wenigsten leichter geworden; sie haben durchschnittlich nur 0,0369 % pro Tag der Versuchsdauer verloren, während die im Keller offen aufbewahrten Eier 0,0695 bezw. 0,0753 %, die im Eisschrank untergebrachten Eier 0,0470 % und die im kleineren Kühlraum (Versuch 5) aufbewahrten Eier 0,0726 % pro Tag an Gewicht eingebüßt hatten.

Alle diese 5 Versuchsreihen zeigen, daß sauber gehaltene Eier in guter, kühler Luft viele Monate lang genießbar bleiben, und daß für die Erhaltung des Wohlgeschmacks der Eier der Feuchtigkeitsgrad der Luft und die Luftbewegung im Aufbewahrungsraum von großer Bedeutung sind.

Bei den vorhergehenden Versuchen wurden die Eier von der Luft frei umspielt, sie waren nicht in Stoffe eingebettet, die den Luftzutritt abhalten, wie dies bei vielen Eierkonservierungsverfahren geschieht. Die verschiedenartigsten Stoffe werden zum Einlegen der Eier benutzt, so z. B. Kochsalz, Kohlenpulver, Holzasche, Holzwolle, Sägemehl, Papier, Häcksel, Spreu, Kleie, Ölsamen, Sand. Bei allen diesen Stoffen kommt es darauf an, daß sie gut trocken sind und keinen Geruch oder Geschmack an die Eier abgeben. Der Raum, in welchem die Eier aufbewahrt werden, muß kühl aber frostfrei und so trocken sein, daß er keine Feuchtigkeit an das Packungsmaterial und die Eier selbst abgibt, sondern noch imstande ist, das von den Eiern verdunstende Wasser aufzunehmen. Andererseits darf der Raum nicht zu trocken sein, weil sonst die Eier darin zu sehr eintrocknen. Es ist ratsam, beim Einbetten die Eier so zu legen, daß die Eiwandungen sich nicht berühren, weil an den Berührungspunkten zweier Eier sich Feuchtigkeit ansammeln und dadurch eine Zersetzung durch Schimmelpilze und Bakterien begünstigt werden kann.

Es wurden von mir ferner Versuche mit Häcksel und mit Sand gemacht, d. i. mit einem lockeren und einem dichteren Einbettungsmaterial.

Versuch 6. Eier in flacher Holzkiste aufbewahrt, in Häcksel eingebettet.

Ende Mai 1903 wurden 21 Eier in trockenem Häcksel mit der Spitze nach

unten hin aufgestellt und die Kiste mit den Eiern zur Aufbewahrung in den Keller gebracht. Nach 6 Monaten, am 27. XI. 03, wurden einige Eier geprüft; sie waren dem Aussehen nach gut erhalten, etwas haftete ihnen aber der Geruch von frischem Häcksel an. Ihr Geschmack war leidlich gut, nicht frisch. Die am 8. I. 04 und 11. II. 04 wiederholte Prüfung der Eier hatte im wesentlichen das gleiche Ergebnis, nur schmeckten die Eier entsprechend älter. Am 17. III. 04 wurde der Rest der Eier aus dem Häcksel herausgenommen; ein Ei erwies sich als verdorben, die anderen Eier waren noch gut brauchbar für Backzwecke, da man dabei das starke Eintrocknen der Eier kaum bemerkte. Das Eigelb haftete teilweise an den Wänden der Eischale, das Eiweiß war etwas verfärbt. Die Einzelergebnisse waren folgende:

Tabelle VI.

No. des Eies	Das Ei war gelegt am 1903	Das Ei wurde in den Versuch gebracht am 1903	Alter des Eies Tage	Gewicht des Eies g	Das Ei wurde aus dem Versuch genommen am	Das Ei war in Häcksel gebettet Tage	Gewichtsabnahme während der Lagerung in Häcksel g	Gewichtsabnahme %	Abnahme pro Tag der Versuchsdauer %
1	18. V.	20. V.	2	38,67	27. X. 03	191	4,23	10,94	0,0573
2	18. V.	20. V.	2	40,38	27. XI. 03	191	6,80	16,84	0,0882
16	20. V.	22. V.	2	49,73	27. XI. 03	189	6,44	12,95	0,0685
18	20. V.	22. V.	2	50,48	27. XI. 03	189	9,66	19,19	0,1014
6	18. V.	20. V.	2	61,65	8. I. 04	234	8,62	13,97	0,0597
8	19. V.	20. V.	1	43,50	8. I. 04	234	6,55	15,06	0,0643
11	19. V.	20. V.	1	47,56	8. I. 04	234	8,25	17,35	0,0742
12	19. V.	20. V.	1	50,15	8. I. 04	234	6,99	13,94	0,0569
17	20. V.	22. V.	2	56,19	8. I. 04	232	8,90	15,85	0,0683
19	20. V.	22. V.	2	56,75	8. I. 04	232	8,47	14,66	0,0632
4	18. V.	20. V.	2	48,13	11. II. 04	268	6,82	14,17	0,0529
5	18. V.	20. V.	2	56,27	11. II. 04	268	7,93	14,10	0,0526
9	19. V.	20. V.	1	42,40	11. II. 04	268	8,28	19,52	0,0729
20	21. V.	22. V.	1	46,59	11. II. 04	266	6,86	14,72	0,0554
3	18. V.	20. V.	2	46,91	17. III. 04[1]	303	9,43	20,10	0,0663
7	19. V.	20. V.	1	43,04	17. III. 04	303	6,52	15,15	0,0500
10	19. V.	20. V.	1	47,21	17. III. 04	303	8,23	17,44	0,0575
13	20. V.	22. V.	2	41,84	17. III. 04	301	9,08	21,70	0,0721
14	20. V.	22. V.	2	43,24	17. III. 04	301	10,00	23,12	0,0768
15	20. V.	22. V.	2	43,47	17. III. 04	301	8,68	19,73	0,0656
21	21. V.	22. V.	1	40,60	17. III. 04	301	6,43	15,84	0,0526
								Mittel	0,0657

Versuch 7. Eier in flacher Holzkiste aufbewahrt, in Sand eingebettet. 18 Eier, von denen die Hälfte vorher 14 Tage im Eisschrank aufbewahrt war, wurden Mitte Mai 1903 aufrecht stehend in einer Kiste mit trockenem Glassand bedeckt und in den Keller gestellt. Die Eier wurden am 26. XI. 03, 7. I. 04 und 17. III. 04 geprüft; das Ergebnis der Prüfungen war ähnlich dem von Versuch 6.

[1]) Das Ei war unbrauchbar.

Die Eier waren brauchbar geblieben, aber stark eingetrocknet. Am Ende des Versuchs waren die Eier in gekochtem Zustand sehr trocken, ließen sich jedoch für Backzwecke noch gut verwenden. Die Einzelergebnisse waren folgende:

Tabelle VII.

No. des Eies	Das Ei war gelegt am	Das Ei wurde in den Versuch gebracht am	Alter des Eies	Gewicht des Eies	Das Ei wurde aus dem Versuch genommen am	Das Ei war in Sand gebettet	Gewichtsabnahme während der Lagerung in Sand		Abnahme pro Tag der Versuchsdauer
	1903	1903	Tage	g		Tage	g	%	%
1	9. V.	12. V.	3	48,80	26. XI. 03	198	6,71	13,75	0,0694
7	9. V.	12. V.	3	55,80	26. XI. 03	198	7,49	13,44	0,0678
13	27. IV.	12. V.	16	49,36	26. XI. 03	198	6,33	12,82	0,0648
14	27. IV.	12. V.	16	46,95	26. XI. 03	198	5,14	10,95	0,0553
2	9. V.	12. V.	3	49,61	7. I. 04	241	8,69	17,51	0,0727
3	9. V.	12. V.	3	47,87	7. I. 04	241	7,10	14,83	0,0615
8	9. V.	12. V.	3	55,84	7. I. 04	241	7,56	13,54	0,0562
17	25. IV.	12. V.	18	50,80	7. I. 04	241	7,49	14,75	0,0612
18	25. IV.	12. V.	18	40,79	7. I. 04	241	8,83	22,67	0,0898
4	9. V.	12. V.	3	53,34	11. II. 04	276	9,35	17,53	0,0635
5	9. V.	12. V.	3	57,06	11. II. 04	276	12,25	21,46	0,0778
6	9. V.	12. V.	3	54,19	11. II. 04	276	10,50	19,38	0,0702
9	9. V.	12. V.	3	63,64	11. II. 04	276	12,85	20,19	0,0732
15	27. IV.	12. V.	16	39,28	11. II. 04	276	11,39	29,00	0,1051
10	26. IV.	12. V.	17	47,97	17. III. 04	311	10,47	21,83	0,0702
11	26. IV.	12. V.	17	51,33	17. III. 04	311	10,57	20,59	0,0662
12	26. IV.	12. V.	17	50,28	17. III. 04	311	8,77	17,45	0,0561
16	25. IV.	12. V.	18	47,02	17. III. 04	311	7,87	16,74	0,0538
									Mittel **0,0686**

Versuch 8. Eier in nahezu fest verschlossenem Glasgefäß aufbewahrt, in Sand eingebettet. Bei einem zweiten Versuch mit Sand wurden 18 frische, möglichst sauber gehaltene Eier Mitte Mai 1903 in ein Glasgefäß mit sterilisiertem, völlig trockenem Sand gebracht. Die Eier berührten sich gegenseitig nicht und waren mindestens 5 cm hoch mit Sand bedeckt. Der Deckel des Glasgefäßes wurde nicht fest aufgelegt, sondern lose und etwas schräg, sodaß an einer Seite zwischen Gefäß und Deckel ein Spalt von 0,5 cm Breite vorhanden war, um etwas Luft- und Gasaustausch zu gestatten. Nach etwa 6 Monaten, am 26. XI. 03, wurden 3 Eier aus dem Sand herausgenommen; sie zeigten beim Durchleuchten einzelne kleine dunkle Flecken. Gekocht waren sie kaum noch genießbar wegen ihres dumpfen Geruches. Als am 8. I. 04 die Eier wieder nachgesehen wurden, war der Rest der Eier verdorben; sie sahen bläulich aus und hatten geöffnet schlechten Geruch.

Die Abgeschlossenheit der Luft hatte den Eiern, wie zu erwarten war, geschadet; das von den Eiern abgegebene Wasser hatte nicht entweichen können und in dem feuchten Sand waren die Eier bald von Fäulniserregern befallen, obgleich im Sand selbst vorher alle Keime abgetötet waren. Dieser Versuch zeigt, wie nötig hinreichende Ventilation bei der trockenen Aufbewahrung von Eiern ist.

Bei dem Aufbewahren in Häcksel und Sand waren die Eier nahezu ebenso stark eingetrocknet, als die im Keller auf Eierbrettern stehenden Eier (vergl. die Mittelzahlen der Tabellen); an Wohlgeschmack hatten die im Sand liegenden Eier am meisten eingebüßt. Es erscheint nach diesen Versuchen fraglich, ob es zweckmäßiger ist, in einem kühlen, aber frostfreien, luftigen Raum die Eier zur Konservierung in Packungsmaterial einzubetten, oder sie frei auf Eierbrettern stehen zu lassen. Die Gefahr, daß durch das Einbettungsmaterial Fäulniserreger auf die Eier übertragen werden, dürfte mindestens ebenso groß sein, als die einer Infektion aus der Luft. Wenn eine plötzliche Abkühlung der Luft im Lagerraum unter den Taupunkt eintritt, so schützt zwar das Packungsmaterial die Eier vor dem Niederschlagen von Feuchtigkeit aus der Luft, aber die Feuchtigkeit wird leicht von dem Packungsmaterial festgehalten, es kann dumpfig werden und schon durch Übertragung des üblen Geruchs die Eier minderwertig machen. Stehen dagegen die Eier frei, dann können sie beschlagen, aber trocknen auch nachher bald wieder. Einen Vorteil gewähren die Packungsstoffe insofern, als sie meist schlechte Wärmeleiter sind und daher die Eier bei gelindem Frost vor dem Gefrieren und Platzen zu schützen vermögen.

Unter den Stoffen, welche zum Einbetten von Eiern dienen, wird auch frische Holzasche empfohlen, so hält König[1]) dies Mittel für gut zum Eierkonservieren. Strauch, der einen Versuch mit Holzasche machte und 20 Eier darin etwa 8 Monate lang aufbewahrte, ist mit dem Ergebnis des Versuches zufrieden, indes waren von den 20 Eiern nur 16 gut geblieben. Svoboda[2]) hat dagegen schlechte Erfahrungen mit der Holzasche gemacht. Er untersuchte Eier, die mehrere Monate in frisch gewonnener Holzasche gelegen hatten, und fand, daß der Eiinhalt durch Eindringen von Alkali nahezu fest geworden war. Der Eiinhalt roch stark laugenhaft und bläute rotes Lackmuspapier stark. Sein Aschengehalt war gegen den normalen um 1% gestiegen und betrug 2,01% bei 3 Monate, 3,0% bei 4 Monate gelagerten Eiern. Beim Kochen trat Zersetzung der Eiweißsubstanzen durch das Alkali ein, die sich durch Braunfärbung sowie unangenehmen Geruch bemerkbar machte. Durch Feuchtigkeit aus der Luft oder durch Wasser, das von den Eiern verdunstete, waren die alkalisch reagierenden Salze in der Holzasche gelöst worden und in das Eiinnere diffundiert. Svoboda rät entschieden von der Benutzung von Holzasche zur Konservierung von Eiern ab.

Es sei hier auch der Versuch erwähnt, die sauerstoffhaltige Luft völlig von den Eiern abzuschließen und sie in einer Kohlensäureatmosphäre zu lagern. Nach der Berliner Markthallenzeitung[3]) werden gut gesäuberte Eier in luftdicht schließende Gefäße gebracht, die atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt und dies Verfahren nach je 24 Stunden mehrmals wiederholt, bis auch die in den Eiern vorhandene Luft durch Kohlensäure ersetzt ist. Theoretisch mag dieses Eierkonservierungsverfahren etwas für sich haben, praktisch scheint es keine Bedeutung gewonnen zu haben.

---

[1]) J. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Auflage, 1904, 2, S. 580.

[2]) Svoboda: Das Verderben von Hühnereiern durch Aufbewahren in Holzasche. — Österr. Chem.-Ztg. 1902, 5, 483.

[3]) Über eine andere Art der Konservierung von Nutzeiern. — Berliner Markthallen-Ztg. 1891, 6, No. 105.

II. Trockene Aufbewahrung der Eier nach vorhergegangener Umhüllung oder Imprägnierung.

Bei den zahlreichen Verfahren der Eierkonservierung, die für diesen Abschnitt in Betracht kommen, wird entweder die Eischale durch eine Umhüllung mehr oder minder gegen die Außenluft abgeschlossen, oder die Schale selbst wird verändert durch chemische, teilweise desinfizierende Substanzen, oder es wird durch kurzes Erhitzen des Eies die äußerste Schicht des Eiweißes zum Gerinnen gebracht und so versucht, den Eiinhalt vor dem Eindringen von Fäulniserregern und der übermäßigen Abgabe von Wasser zu schützen. Eine ganze Reihe von Stoffen wird zum Umhüllen der Eier benutzt. Die Eier werden mit Vaseline oder Speckschwarte eingerieben, in geschmolzenes Fett, Paraffin oder Wachs getaucht, mit Kollodium, Leinöl, Firnis, Eiweiß, mit Lösungen von Gummi, Dextrin, löslicher Stärke, Leim, Schellack, Kolophonium, Kautschuk und Sulfit-Celluloseablauge bestrichen; sie werden in Papier eingewickelt oder auch mit einer fest anliegenden Gummihülle versehen. Zu den Stoffen, welche die Eischale desinfizieren und sie durch chemische Veränderung weniger durchlässig machen, gehören Salicylsäure, Borsäure, übermangansaures Kali, Wasserglas, Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Das Umhüllen und Imprägnieren ist für die Konservierung großer Eiermengen im allgemeinen zu umständlich. Daß auch bei großer Sorgfalt eine luftdichte Umhüllung nicht immer gelingt, sowie daß trotz der Umhüllung Eintrocknen und Faulen der Eier stattfindet, mögen einige meiner Versuche zeigen.

Versuch 9. Eier mit Paraffin überzogen. Am 14. V. 03 waren 20 Eier durch mehrfaches Eintauchen in geschmolzenes, etwa 60° warmes Paraffin mit einem Überzug versehen und dann auf einem Eierbrett im Keller aufgestellt worden. Schon nach 6 Wochen zeigten sich Schimmelpilzkolonien in und unter der Paraffinschicht, nach weiteren 2 Wochen waren alle Eier fleckig geworden. 2 Eier wurden gekocht, Eiweiß und Dotter sahen noch gut aus, da die Schimmelpilze noch nicht in den Eiinhalt eingedrungen waren; der Geruch der Eier war jedoch muffig. Nach abermals 2 Wochen waren die Fäulniserreger auch in das Innere der Eier vorgedrungen, wie sich beim Öffnen einiger Eier ergab; alle Eier waren verdorben. Dieser Versuch mit Paraffin war völlig mißlungen und es wurden daher noch zwei weitere Versuche damit angestellt.

Versuch 10. Eier mit Paraffin überzogen. Diesmal wurde das Paraffin vor dem Gebrauch 5 Stunden lang auf 110 bis 120° erhitzt und die Eier in das auf etwa 90° abgekühlte Paraffin mehrmals eingetaucht. Der Paraffinüberzug wurde nicht gleichmäßig dick auf den einzelnen Eiern, die an einem Ei haftende Paraffinmenge schwankte zwischen 0,568 g und 2,66 g. Die am 5. VIII. 03 im Keller aufgestellten Eier waren schon am 9. XII. 03 nicht mehr brauchbar, da zahlreiche Schimmelpilzkolonien sich in und unter der Paraffinschicht entwickelt hatten und die Eier dumpfig und teilweise faulig geworden waren. In diesem Falle wird es ausgeschlossen sein, daß die Schimmelpilze aus dem Paraffin stammen, weil nach Flügge[1]) Schimmelpilzporen durch 1 ½-stündiges Erhitzen auf 110 bis 115° abgetötet werden, während das benutzte Paraffin sogar 5 Stunden einer so hohen Temperatur ausgesetzt war. Die Schimmelpilze müssen demnach entweder von vorneherein auf der Eischale

[1]) C. Flügge: Die Mikroorganismen 1896, 1, 457.

vorhanden oder durch die Paraffinhülle hindurchgewachsen sein. Für letztere Annahme, daß nämlich die Paraffinschicht durchlässig war, spricht der Umstand, daß die Eier während der Versuchsdauer alle an Gewicht verloren hatten, teilweise sogar mehr als 2 g; es muß ein Gasaustausch durch Poren in der Paraffinschicht stattgefunden haben.

Versuch 11. Eier mit in Ligroin gelöstem Paraffin überzogen. Daß es schwer ist, mit Paraffin auf Eiern einen luftdichten Überzug zu erzielen und durch eine Paraffinschicht die Eier vor dem Verderben zu schützen, zeigte auch dieser Versuch. Es wurden am 24. VII. 03 zehn Eier mit einer möglichst konzentrierten Lösung von Paraffin in Ligroin bepinselt. Beim Trocknen entstanden in der Paraffinschicht kleine Bläschen auf den Eiern, da Ligroin durch die Kalkschale hindurchging und Luft aus dem Ei verdrängte. Die Bläschen wurden durch Blasen und vorsichtiges Reiben beseitigt. Nach dreimaligem Bepinseln sahen die Eier gleichmäßig überzogen aus; das Gewicht der Paraffinschicht betrug bei den einzelnen Eiern 0,317 bis 1,08 g.

Die Eier wurden, auf einem Brett aufgestellt, im Keller aufbewahrt. Am 9. XII. 03 wiesen 4 Eier Schimmelpilzkolonien in der Paraffinschicht auf; beim Durchleuchten der Eier zeigten sich erbsengroße, dunkle Flecken im Eiinnern. Die Eier hatten so stark dumpfen Geruch, daß sie kaum noch verwendbar waren. Die übrigen Eier erschienen beim Durchleuchten noch gut und wurden daher weiter aufbewahrt. Zwei am 9. I. 04 geprüfte Eier zeigten beim Durchleuchten dunkle Flecken und waren dumpfig von Geruch und Geschmack. Der Rest der Eier wurde am 18. II. 04 und 18. III. 04 geprüft. Äußerlich sahen die Eier gut aus, aber geöffnet hatten sie einen etwas dumpfen Geruch und Geschmack.

Auch Strauch erzielte bei dem Überziehen von Eiern mit Paraffin wenig gute Resultate, denn von 20 Eiern blieben nur 6 brauchbar. Das Verfahren des Überziehens mit Paraffin kann demnach für die Konservierung von Eiern nicht empfohlen werden.

Weniger umständlich ist das Überziehen der Eier mit Vaseline oder Schweinefett. Die Vaseline kann mit einem Lappen aufgetragen werden, ebenso das Fett durch Einreiben mit einem Stück Speckschwarte, oder die Eier werden in die geschmolzene Vaseline bezw. das erwärmte Schmalz getaucht. Dies wird besonders empfohlen, wenn die Eier später in Wasserglaslösung oder Kalkwasser hineingelegt werden sollen. Vor dem Schweinefett verdient die Vaseline den Vorzug, da sie sich kaum verändert, während das Schweinefett leicht ranzig und durch das Kalkwasser verseift wird.

Strauch hat bei einem Konservierungsversuch eine dünne Schicht Vaseline mit einem Lappen auf die Eier gebracht und sie dann in trockenen Häcksel gepackt; die Eier haben sich ohne Ausnahme etwa 8 Monate lang gut gehalten.

Versuch 12. Eier mit Schellack überzogen. Besser als das Umhüllen mit Paraffin erwies sich das Überziehen mit Schellack. Am 6. V. 03 wurden 18 Eier mit einer Lösung von 10 g Schellack in 100 ccm Alkohol und 100 ccm Äther drei- bis viermal bepinselt, bis der Überzug der Eier dicht und gleichmäßig erschien. Am 27. XI. 03 sahen alle Eier gut aus, beim Öffnen machte ihr Inhalt einen guten Eindruck, Geruch und Geschmack waren jedoch ein wenig eigenartig, an Lack und Äther erinnernd. Die Eier wurden weiter mit gutem Resultat geprüft am 7. I. 04, 11. II. 04 und 10. III. 04. Sie hatten zwar an Gewicht verloren (von 0,007

bis zu 0,0326 %, im Mittel 0,0161 % pro Tag der Versuchsdauer) und hatten den etwas eigenartigen Beigeschmack behalten, waren aber sonst gut geblieben.

Zörkendörfer hat bei seinen Versuchen ebenfalls Eier mit Lack und Firnis überzogen und gefunden, daß sie sich mehr als 2 Monate gut gehalten und weder in Geruch noch Geschmack verändert hatten. Drechsler hatte Eier mit Schellack überzogen und in feuchtem Häcksel aufbewahrt; trotzdem waren die Eier nach 66 Tagen noch unverdorben und hatten gekocht noch normalen Geruch und Geschmack, während unüberzogene Eier in dem feuchten Häcksel schon in kurzer Zeit faul geworden waren.

Lack- und Firnisüberzüge bleiben beim Kochen an den Eiern haften, bringen sie daher leicht zum Platzen und können ihnen einen Beigeschmack geben, während die wasserlöslichen Umhüllungsstoffe, wie Eiweiß, Leim, Gummi, Dextrin und lösliche Stärke sich beim Kochen von den Eiern ablösen und keine Spuren auf den Eiern zurücklassen. Diese Stoffe haben aber gegenüber dem Lack und dem Firnis den Nachteil, daß sie beim Feuchtwerdeu selbst ein guter Nährboden für Mikroorganismen sind und diese auf die Eier übertragen können.

Das Einhüllen der Eier mit fett- oder gummiartigen Substanzen beansprucht viel Sorgfalt und Zeit, da ein einmaliges Überziehen meist nicht genügt. Beim Trocknen oder Erstarren des Überzuges müssen die Eier in der Regel aufgestellt werden, bei Verwendung von klebenden Stoffen soll dies besser nicht auf Eierbrettern geschehen, sondern auf Drahtgestellen, da von dem klebrigen Überzug leichter etwas an dem Holz haften bleibt als an einem Drahtgestell. Durch Ankleben an dem Holz kann die Umhüllung der Eier Lücken bekommen und sogar eine Verletzung der Eischalen verursacht werden.

Ein einfaches, oft empfohlenes Verfahren, Eier zu konservieren, ist das Einwickeln in sauberes, dichtes Papier. Fr. Böckmann[1]) teilt darüber seine im eigenen Haushalt gemachten Erfahrungen mit. Etliche Jahre hindurch sind in seinem Haushalt die Eier in völlig frischem Zustande in sauberes Zeitungspapier gut eingewickelt und zu je 400 Stück in flache Kisten gepackt worden, die mit Deckeln lose verschlossen waren. Die Kisten waren durch Querwände in vier Abteilungen zerlegt, die je 100 Eier faßten, dadurch wurde die Übersicht über die Eiervorräte erleichtert und konnten die Eier bequem ihrem Alter nach verbraucht werden. Böckmann sind auch bei monatelangem Aufbewahren niemals Eier verdorben, ebenso war er auch mit dem Geschmack der Eier zufrieden. Strauch hat 20 vorher gewaschene Eier in weiches Papier eingewickelt und 6 bis 8 Monate lang aufgehoben. Bei der Prüfung erwiesen sich nur 4 als genießbar. Auch bei meinen Versuchen sind Eier in Papier eingewickelt aufbewahrt worden, nachdem sie vorher mit Kaliumpermanganatlösung behandelt waren. Die Resultate dieses Versuches werden später bei Versuch 16 angeführt werden.

Außer den soeben besprochenen Eierkonservierungsverfahren, bei denen die Eier, abgesehen von der desinfizierenden Wirkung des Lösungsmittels für die Umhüllungsstoffe, wie sie z. B. beim Bestreichen der Eier mit alkoholischer Schellacklösung in Betracht kommt, nur mechanisch umhüllt werden, gibt es, wie schon erwähnt, Methoden, bei denen die Schale oder ein Teil des Eiweißes verändert wird, um das Eindringen von Mikroorganismen und das Eintrocknen der Eier zu verhindern. Die Schale läßt sich durch chemische Mittel dichter machen oder sie wird durch Imprägnierung

[1]) Fr. Böckmann: Die Methoden zur Konservierung der Eier und ihr praktischer Wert. — Neuste Erfindungen und Erfahrungen 1890, 17, 196 und 245.

nierung mit desinfizierenden Stoffen zu einem besseren Schutz des Eiinhaltes gegen Fäulniserreger; ebenso kann die äußerste Schicht des Eiweißes durch kurzes Erhitzen des Eies zu einer Schutzhülle für den übrigen Eiinhalt werden.

Zu den Stoffen, welche die Schale chemisch verändern und auch kurze oder längere Zeit desinfizierend wirken, gehören die Schwefelsäure, das Wasserglas und die Kieselfluorwasserstoffsäure. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure wird ein Teil des kohlensauren Kalks der Schale in schwefelsauren Kalk umgewandelt und die Schale dabei dichter, außerdem wirkt die Schwefelsäure auch in verdünntem Zustande stark keimtötend auf die etwa auf oder in der Schale des Eies vorhandenen Mikroorganismen. Erfahrungen über die Brauchbarkeit der Schwefelsäuremethode werden in der Literatur kaum mitgeteilt. C. Reinhard ist unter No. 104909 am 1. Februar 1898 ein Patent im Deutschen Reich auf ein Verfahren für Eierkonservierung mit Schwefelsäure erteilt worden. Eigene Versuche mit Schwefelsäure stellte ich nicht an, dagegen habe ich Wasserglas und Kieselfluorwasserstoffsäure als Imprägnierungsmittel für Eier probiert.

Versuch 13. Eier mit Wasserglas überzogen. Anfang Mai 1903 wurden 20 Eier, von denen die Hälfte schon einige Wochen im Eisschrank gelegen hatte, während die andere Hälfte der Eier ganz frisch war, mit käuflicher Natriumwasserglaslösung dreimal bepinselt. Die Eier standen auf einem Eierbrett, es wurde zuerst die obere Hälfte der Eier bestrichen, nach dem Trocknen wurden die Eier umgekehrt und die andere Hälfte imprägniert. Nachdem dieses Verfahren dreimal wiederholt war, sahen die Eier gleichmäßig überzogen aus. Es wäre zwar einfacher gewesen, die Eier auf einem Sieb in die Wasserglaslösung einzutauchen, aber dann wäre der Überzug wohl kaum so gut gelungen. Die Eier wurden auf einem Eierbrett im Keller aufbewahrt.

Am 25. XI. 03 sahen alle Eier gut, aber etwas rauh aus, da an manchen Stellen der Wasserglasüberzug abgeblättert war. Beim Durchleuchten erschienen die Lufträume in den Eiern ziemlich groß, dementsprechend war auch das Gewicht der Eier beträchtlich heruntergegangen. Von 5 aus dem Versuch genommenen Eiern waren 4 gut und hatten guten Geschmack, ein Ei war nicht mehr genießbar. Bei der Prüfung der Eier am 7. I. 04 erwiesen sich 2 Eier als verdorben. Am 11. II. 04 war das Aussehen der Eier dasselbe wie früher, der Geschmack einiger gekochter bezw. gebratener Eier war ziemlich gut. Der Rest der Eier wurde am 10. III. 04 aus dem Versuch genommen und eingehend geprüft. Ihr Geschmack war noch ziemlich gut, aber trocken.

Der Verlust der Eier durch Eintrocknen war nicht ganz so hoch geworden, als bei den ohne Imprägnierung offen im Keller stehenden Eiern; er betrug von 0,0200 bis 0,0972 %, im Mittel 0,0584 % pro Tag der Versuchsdauer. Der Schutz, den der Wasserglasüberzug gegen Eintrocknen gewährt hatte, war aber doch gering, auch waren einige Eier trotz der Umhüllung verdorben. Daß das Überziehen mit Wasserglas für das Konservieren der Eier wenig Wert besitzt, hat auch Strauch erfahren, der 20 Eier mit Wasserglaslösung imprägnierte; nach einigen Monaten waren nur 12 davon brauchbar geblieben. Eine andere Art der Verwendung von Wasserglaslösung gibt bessere Resultate, wie später bei den Versuchen mit dem Einlegen von Eiern in Wasserglaslösungen gezeigt werden wird.

Versuch 14 und 15. Eier mit Montanin (Kieselfluorwasserstoffsäure) imprägniert. Von den Kieselfluorwasserstoffpräparaten, welche zum Imprägnieren

nieren von Eiern dienen können, benutzte ich das Montanin. Es war mir von der Gesellschaft für Montaninindustrie in Strehla a./Elbe eine größere Probe für anderweitige Versuchszwecke zur Verfügung gestellt worden. Das Montanin wird hauptsächlich zum Trockenlegen feuchter Wände und zum Desinfizieren verwendet. Unter No. 125458 vom 3. März 1900 war ein deutsches Patent auf die Verwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure und deren Verbindungen als Konservierungsmittel für Eier erteilt worden. Diese Präparate sollen die Eischale durch Bildung von Siliciumdioxyd und Fluorcalcium dichter und damit undurchlässiger für Gase machen. Weil sie außerdem gut desinfizieren und auch das in der Kalkschale entstehende Fluorcalcium entwickelungshemmend auf die Mikroorganismen wirken kann, ließ sich erwarten, daß die Eier durch die Behandlung mit Montanin besonders gut haltbar werden würden. Dies war jedoch nicht der Fall.

Im Versuch 14 wurden 19 Eier am 12. V. 03 mit einer 20%-igen Montaninlösung dreimal bepinselt, nachdem durch Vorversuche sich ergeben hatte, daß stärkere Lösungen die Eischale zu sehr angreifen; durch 20%-ige Lösung geschah dies nur wenig. Beim ersten und zweiten Anstrich fand etwas Kohlensäureentwickelung durch die Zersetzung von kohlensaurem Kalk der Schale statt, beim dritten Anstrich war das Aufbrausen kaum noch bemerkbar. Die Eier wurden nach dem Trocknen in den Keller gebracht und auf einem Eierbrett stehend aufbewahrt. Schon am 20. VII. 03 war ein Ei an der bläulich-grauen Farbe als verdorben zu erkennen. Die anderen Eier schienen noch gut zu sein; einige Eier, die gekocht wurden, waren noch gut erhalten, hatten aber einen etwas eigenartigen Geruch und Geschmack von dem Montanin angenommen. Bei der am 28. XI. 03 und 8. I. 04 wiederholten Prüfung zeigte sich wieder ein Ei verdorben; die gekochten Eier schmeckten trocken und besaßen den eigenartigen Beigeschmack. Einige gebratene Eier hatten einen etwas besseren Geschmack, keinenfalls war aber dieser besser als der von Eiern, die gleich lange Zeit ohne Vorbehandlung offen im Keller aufbewahrt waren. Die Schale der Eier nahm allmählich eine gelbe Farbe an, daneben entstanden noch dunklere Streifen auf den Eiern. Vier am 11. II. 04 geprüfte Eier zeigten äußerlich sonst nichts Auffallendes, geöffnet erwies sich jedoch ihr Inhalt als unbrauchbar für Speisen, da er etwas fauligen Geruch hatte. Am 17. III. 04 war der Rest der Eier äußerlich nicht weiter verändert; die Eier waren zwar noch genießbar, aber recht trocken von Geschmack. Bei zwei Eiern war die äußerste Schicht des Eigelbs eingeschrumpft, so daß ihr Inhalt wenig appetitlich aussah. Die Behandlung mit Montanin hatte die Eier keineswegs vor dem Eintrocknen geschützt, denn sie hatten während der Versuchsdauer durchschnittlich pro Tag 0,0805% ihres Gewichtes verloren. Da außerdem die Eier von dem Montanin einen Beigeschmack angenommen hatten und etliche Eier trotz der Montaninbehandlung verdorben waren, wird man dem Montanin keinen Wert als Eierkonservierungsmittel beimessen können.

Ein in gleicher Weise angestellter Versuch 15 bestätigte dieses Urteil von Versuch 14. Es wurden bei Versuch 15 die Eier vor und nach der Behandlung mit Montanin gewogen, die Gewichtsdifferenz war sehr gering.

Es sei schon hier mitgeteilt, daß Versuche, Eier durch Einlegen in verdünnte Montaninlösungen zu konservieren, ebenfalls schlechte Ergebnisse lieferten. Es wurden Eier in 20-, 5- und 1%-ige Lösung eingelegt. In der 20%-igen Lösung waren die Eischalen schon in drei Tagen erweicht, in der 5%-igen Lösung wurde die Schale nicht zerstört, aber in einigen Monaten so angegriffen, daß sie beim Kochen

der Eier sofort zersprang. Das Eiweiß wurde durch das Montanin rötlich gefärbt. Der Inhalt der Eier war ungenießbar durch einen sehr starken Beigeschmack, sie schmeckten eigentümlich trocken. In der 1%-igen Montaninlösung hielten sich die Eier nicht, sondern wurden darin bald faul.

Versuch 16. Eier mit übermangansaurem Kalium behandelt, in Papier eingewickelt. Von den Desinfektionsmitteln, mit welchen Eier behandelt werden, um die auf der Schale und in ihren Poren vorhandenen Mikroorganismen abzutöten, ist das gebräuchlichste das übermangansaure Kalium. Die Vorschrift für das Konservieren von Eiern mit diesem Präparat wird in der Literatur überall gleich angegeben. Am ausführlichsten berichtet Koller[1]) über diese Methode, die nicht allzu umständlich ist; er selbst hat sehr gute Erfahrungen mit ihr gemacht. Strauch hat 20 Eier in der von Koller angegebenen Weise mit übermangansaurem Kalium behandelt und etwa 8 Monate lang aufbewahrt; 4 Eier hatten einen dumpfen Geschmack angenommen; die anderen waren gut erhalten.

Gemäß der Vorschrift von Koller wurden Anfang Juni 1903 29 Eier für eine Stunde lang in eine Lösung von 3—4 g (eine Messerspitze voll) übermangansaurem Kalium in 2 Liter Wasser gelegt. Die Eier tropften dann auf einem Sieb ab und trockneten völlig auf einem Eierbrett. In etwa 20 Minuten waren die braun aussehenden Eier trocken und wurden in reines Papier, in diesem Fall Seidenpapier, doppelt eingewickelt. Zum Aufbewahren wurden die Eier in eine flache Glasschale gelegt und im Keller frei hingestellt. Am 26. XI. 03 wurden einige Eier geprüft. Ihre Schale war dunkelbraun gefärbt, die Färbung wirkte indes nicht störend. Die Poren der Schale erschienen kleiner als bei nichtpräparierten Eiern. 2 Eier wurden gekocht, sie schmeckten gut, aber nicht frisch. Ein Ei, das geöffnet wurde, zeigte im Innern der Schale einige dunkle Flecke, war aber sonst gut brauchbar geblieben. Am 9. I. 04 wurden 6 Eier geprüft; Aussehen und Geruch waren gut, die Farbe der Schale war noch etwas dunkler als früher. Der Geschmack der gekochten Eier war leidlich gut, aber nicht besser als der von den gleich lange Zeit auf Eierbrettern aufbewahrten Eiern der Versuche 1 und 2. Bei der Prüfung einiger Eier am 13. II. 04 und 11. III. 04 erwies sich je ein Ei als verdorben, während eins nur noch eben brauchbar war; die anderen Eier waren gut erhalten. Am 28. IV. 04 wurden die letzten 6 Eier untersucht; sie sahen gut aus und waren unverdorben. Der Geschmack von 3 gekochten Eiern war noch ziemlich gut, aber trocken, ebenso war es bei drei gebratenen Eiern.

Die Eier hatten sich im allgemeinen gut gehalten, aber doch kaum besser als die Eier der Versuche 1 und 2, die ohne Vorbehandlung frei auf Eierbrettern im Keller aufgestellt waren. Dem Umstande bei Versuch 16, daß einige Eier verdorben waren, lege ich weiter keine Bedeutung bei, da Zufälle daran schuld sein können; sondern ich habe bei meinem Urteil mehr Wert auf die Qualität der brauchbar gebliebenen Eier gelegt. Diese war in den 3 Versuchen ziemlich gleich. Ein Unterschied in der Gewichtsabnahme durch Eintrocknen war kaum zu konstatieren, denn bei Versuch 16 hatten die Eier durchschnittlich pro Tag 0,0647% ihres Gewichtes verloren, gegen 0,0695 bezw. 0,0753 bei den Versuchen 1 und 2. Ebensowenig war

---

[1]) Theodor Koller: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. — Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge von Felix B. Ahrens 5, 415.

der Geschmack der Eier bei dem Versuch 16 besser geblieben als der der Eier von den Versuchen 1 und 2. Das Verfahren mit übermangansaurem Kalium scheint mir nur dort von Vorteil zu sein, wo weniger saubere Eier zur Verfügung stehen, deren Oberfläche durch das einstündige Eintauchen in die Lösung desinfiziert wird, und das Einwickeln der Eier in Papier wird wohl nur von Nutzen sein, wenn der Aufenthaltsraum nicht genügend vor Staub und Niederschlägen von Wasser aus der Luft geschützt ist; das Papier kann dann als Schutzhülle dienen.

Außer dem übermangansauren Kalium werden noch Salicylsäure und Borsäure als desinfizierende Mittel bei der Eierkonservierung benutzt. Ihre Lösungen werden ähnlich wie die von Kaliumpermanganat angewendet. Die Salicylsäure wird auch in Kollodium gelöst und dann werden mit der Lösung die Eier überzogen, oder sie wird mit Vaseline verrieben und mit einem Lappen oder Pinsel auf die Eier aufgetragen. Versuche mit Salicylsäure und Borsäure habe ich nicht angestellt.

Versuch 17. Eier nach dem Verfahren von Hanika behandelt und in Häcksel eingebettet. Von den Verfahren, die äußerste Schicht des Eiweißes der Eier durch kurzes Erhitzen zum Gerinnen zu bringen, ist das von Hanika[1]) angegebene wohl das gebräuchlichste. Nach diesem werden die sauberen Eier in lauwarmem Wasser etwas angewärmt und dann 5 Sekunden lang in kochendes Wasser getaucht; aus diesem kommen sie sofort in kaltes Wasser, um die Wärme nicht nachwirken zu lassen. Hanika bemerkt, daß dieses kurze Erhitzen der Eier vollkommen genüge, um die auf und unter der Kalkschale vorhandenen Organismen zu vernichten und aus den in der Kalkschale und in der Eihaut vorhandenen Eiweißstoffen, sowie aus der äußersten Schicht des Eiweißes selbst eine feste schützende Hülle zu bilden. Es erscheint sehr fraglich, ob durch das kurze Erwärmen der Eier in kochendem Wasser alle in Betracht kommenden Mikroorganismen abgetötet werden; etwa vorhandene Schimmelpilzsporen werden durch so kurzes Erhitzen kaum vernichtet werden. Vor dem Verpacken in Häcksel, Streu oder dergl. läßt Hanika daher die Eier noch mit absolutem Alkohol oder Wasserstoffsuperoxydlösung abwaschen. Von anderer Seite wird empfohlen, die Eier 10 bis 15 Sekunden lang in kochendes Wasser zu tauchen; diese Zeit gibt auch J. König[2]) als zweckmäßig an. Das Eintauchen läßt sich auch durch Übergießen mit kochendem Wasser ersetzen, hierbei liegen die Eier in einem Korb oder auf einem Sieb. Statt in kochendes Wasser können die Eier auch mit heißem Fett oder dergl. von etwa 100° behandelt werden.

Am 6. VI. 03 wurden 22 Eier für 1/4 Stunde in ausgekochtes Wasser von 40 bis 45° gelegt, dann 10 Sekunden lang auf einem kleinen Sieb in kochendes Wasser getaucht und hiernach sofort in kaltes Wasser gebracht. Die abgekühlten Eier wurden dann mit absolutem Alkohol abgewaschen und auf Eierbrettern getrocknet. In trocknen, frischen Häcksel eingebettet, wurden die Eier in einer Kiste im Keller aufbewahrt. Am 28. XI. 03 wurden 4 Eier untersucht. Sie sahen gut aus und rochen etwas nach frischem Stroh. Beim Öffnen zeigte sich das Eiweiß in 1—2 mm dicker Schicht geronnen. Der Geschmack der Eier war recht gut. Die Prüfung der Eier wurde am 8. I. 04, am 13. II. 04 und zuletzt am 18. III. 04 wiederholt. Nur ein Ei war

[1]) N. Hanika: Eine erprobte Eierkonservierungs-Methode. — Wochenbl. d. landw. Vereins in Bayern. 1900, 957.

[2]) J. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. — 4. Aufl. 1904, 2, 579.

unbrauchbar geworden, die anderen waren gut erhalten. Sie schmeckten leidlich gut, etwas weniger trocken als die gleich lange Zeit offen im Keller oder in Häcksel aufbewahrten Eier. Die geronnene Eiweißschicht hatte die Eier etwas vor dem Eintrocknen geschützt, aber doch nicht beträchtlich, da sie pro Tag noch 0,0645 % ihres Gewichtes verloren hatten. Weniger gute Resultate hat Bujard mit dem Hanika'schen Verfahren erzielt, als er sich über die Leistungen verschiedener neuerer Eierkonservierungsverfahren orientieren wollte. Er machte einige Versuche mit 500 Eiern; einen Teil behandelte er mit übermangansaurem Kalium, einen anderen versuchte er nach der Hanika'schen Methode zu konservieren, einen dritten Teil legte er in Wasserglaslösung. Nur dieser dritte Teil blieb gut, während alle anderen Eier in der Zeit von Juli bis Dezember völlig verdarben.

Eier werden ferner noch konserviert durch Erhitzen nicht nur der äußersten Eiweißschicht, sondern auch weiterer Teile. Nach dem deutschen Patent No. 136353 vom 22. Juni 1900 werden Eier gut gereinigt und ohne Anwendung von Packungsmaterial in trockene, nicht rostende Büchsen gelegt und darin luftdicht verschlossen. Die Büchsen werden dann kürzere oder längere Zeit in kochendes Wasser gelegt.

Von den Verfahren, bei welchen die Eier bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. in nicht künstlich abgekühlten Räumen aufbewahrt werden, lieferte das Hanika'sche Verfahren die besten Resultate; von allen trocken aufgehobenen Eiern hatten die Eier in den Kühlräumen der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen am wenigsten an Wohlgeschmack eingebüßt. Die Hanika'sche Methode ist ziemlich umständlich und der Gebrauch der Eier, welche nicht gekocht werden, ist etwas unbequem, weil die äußerste geronnene Schicht des Eiweißes von der Schale abgeschabt werden muß, wenn alles ausgenutzt werden soll. Für kleinere Mengen Eier, welche gekocht genossen werden sollen, mag das Verfahren gut sein, aber für Eier, die zu Back- und ähnlichen Zwecken verbraucht werden sollen, sind die Konservierungsverfahren besser, bei denen die Eier in Kalkwasser oder Wasserglaslösung eingelegt werden, da bei ihnen die Eier nicht durch Eintrocknen an Wohlgeschmack verlieren, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird.

III. Aufbewahrung der Eier in Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeiten, in denen Eier aufbewahrt werden, sind meist wässerige Lösungen von mehr oder minder desinfizierend wirkenden Stoffen. Vor dem Trockenaufbewahren der Eier hat das Einlegen in Flüssigkeiten den großen Vorteil, daß die Eier nicht eintrocknen und daher auch keinen trocknen Geschmack annehmen; andrerseits besteht jedoch die Gefahr, daß aus den Konservierungsflüssigkeiten Salze in das Ei diffundieren, den Eiinhalt verändern und den Wohlgeschmack herabsetzen. Um die Diffusion einzuschränken, werden die Eier öfter vor dem Einlegen in die Flüssigkeiten mit einem wasserunlöslichen Mittel überzogen z. B. mit Lack, Firnis, Fett, Vaseline. Als Aufbewahrungsgefäße für die Eier dienen in der Regel Steintöpfe, seltener Holzfässer oder Metallgefäße. Wenn die Gefäße offen stehen bleiben, muß bisweilen das verdunstende Wasser ersetzt oder Konservierungsflüssigkeit nachgegossen werden. Man kann das Verdunsten des Wassers einschränken durch Überschichten der Konservierungsflüssigkeit mit Öl oder Fett, oder durch Zubinden mit Papier und ähnlichen durchlässigen Stoffen; seltener schließt man die Gefäße luftdicht ab.

Es ist auch versucht worden, Eier in reinem Wasser aufzubewahren. Nach dem deutschen Patent 102676 vom 15. Dezember 1897 werden z. B. Eier auf einem drehbaren Rad in Wasser gelegt und das Ganze in Bewegung gehalten. Ob das Verfahren, bei dem die Fäulniserreger durch die Bewegung des Wassers in ihrer Entwickelung gehemmt werden sollen, praktische Bedeutung erlangt hat, konnte ich aus der mir zur Verfügung stehenden Literatur nicht in Erfahrung bringen.

Die bekanntesten und gebräuchlichsten Eierkonservierungsflüssigkeiten sind Kalkwasser und Wasserglaslösung, ferner werden noch benutzt Lösungen von Kochsalz, Borsäure und Salicylsäure, sowie Mischungen von Glycerin mit Wasser. Das Kochsalz wird wohl von diesen Stoffen am frühesten zum Einlegen von Eiern gebraucht sein, jetzt wird es selten allein angewandt, sondern mehr im Verein mit Kalkwasser. Über den Chlornatriumgehalt von Eiern, welche in Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration aufbewahrt sind, hat W. Hanna[1]) Untersuchungen angestellt und dabei gefunden, daß die eingedrungene Menge Kochsalz im allgemeinen der Konzentration und der Einwirkungszeit der Lösung proportional ist, daß jedoch die Porosität der Kalkschale, sowie die Dicke und Durchdringlichkeit der Eischale, die bei den einzelnen Eiern sehr verschieden sind, die Diffusion beträchtlich beeinflussen. Aus konzentrierten Kochsalzlösungen (etwa 33%-igen) waren nach 4 Wochen 1,57% ins Eiweiß und 1,11% ins Eigelb übergegangen. Nach 4 Wochen langer Einwirkung von 1—5%-igen Lösungen war bei den Eiern kein Salzgeschmack bemerkbar. Alle Eier hatten sich bei Hanna's Versuchen in den Kochsalzlösungen gut gehalten; in der Regel werden jedoch die Eier viel länger als 4 Wochen konserviert, hierbei dringen größere Mengen Kochsalz in die Eier ein und machen sie für manche Zwecke ungeeignet. Strauch bewahrte Eier 6—8 Monate lang in einer 6%-igen Kochsalzlösung auf. Es war keins der Eier verdorben, aber sie hatten einen unangenehm salzigen Geschmack und das Eigelb war durch den Einfluß des Kochsalzes so hart geworden, daß es mit einem Messer in Scheiben geschnitten werden konnte.

Ebensowenig Wert, wie die Aufbewahrung von Eiern in Kochsalzlösung, scheinen mir die Verfahren zu haben, bei denen Borsäure, Salicylsäure und Glycerin in der Konservierungsflüssigkeit vorhanden sind. Borsäure und Salicylsäure dringen wie die Salze in die Eier ein und können nicht nur den Geschmack der Eier beeinflussen, sondern sie auch bis zu einem gewissen Grade gesundheitsschädlich machen. Die Eier scheinen sich in Borsäurelösungen gut zu halten. Bei dem vom Verbande der Geflügelzüchtervereine in der Provinz Sachsen 1897 veranstalteten Wettbewerb von konservierten Eiern wurden auch in 4%-iger Borsäurelösung aufbewahrte Eier geprüft; sie wurden für gut erhalten befunden. Salicylsäure löst sich in Wasser allein nur sehr wenig; sie wird daher in verdünntem Alkohol gelöst, welchem einige Prozent Glycerin hinzugefügt sind. Strauch hat in einer derartigen Lösung 20 Eier aufbewahrt, aber mit schlechtem Erfolge, denn 80% der eingelegten Eier waren nach 6—8 Monaten verdorben.

Als gutes Konservierungsmittel für Eier wird Glycerin, mit Wasser zu gleichen Teilen verdünnt, gepriesen; nach Seel[2]) gehört das Einlegen der Eier in verdünntes

[1]) Archiv für Hygiene 1897, 33, 341.
[2]) Eugen Seel: Gewinnung und Darstellung der wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel S. 177.

Glycerin zu den besten und einfachsten Konservierungsmethoden. Auch Böckmann ist dieser Ansicht. Nach einigen von mir gemachten Versuchen schützt das Glycerin die Eier zwar vor dem Verderben, verändert jedoch ihren Geschmack in unangenehmer Weise, so daß ich das Glycerin zum Einlegen von Eiern nicht gerade empfehlen kann.

Versuch 18. Eier in verdünntem Glycerin aufbewahrt. Am 19. V. 03 wurden 19 Eier in ein Gemisch von gleichen Raumteilen Glycerin und ausgekochtem Wasser gelegt. Der irdene Topf mit den Eiern wurde in den Keller gebracht. Schon am 4. VIII. 03 wurden die Eier wieder aus dem Glycerin herausgenommen und untersucht, da reichlich Schimmelpilzkolonien auf der Flüssigkeit schwammen. Auf einzelnen Eiern, die aus dem spezifisch schweren Glycerin hervorragten, hatten sich Schimmelpilzkolonien festgesetzt, aber nur bei einem Ei waren sie durch die Schale hindurchgewachsen und hatten seinen Inhalt etwas dumpfig gemacht. Einige Eier wurden gekocht, sie sahen innen gut aus, hatten jedoch einen unangenehmen süßen Geschmack, der auch etwas trocken war. Die übrigen Eier wurden geöffnet; das Eiweiß erschien nicht verändert, dagegen hatte der Eidotter etwa pflaumenweiche Konsistenz angenommen, er fiel nicht mehr in sich zusammen. Gebraten schmeckte das Eiweiß widerlich süß, das Eigelb dagegen nur wenig süß. Für einen Kuchen ließen sich die Eier gut verwerten, an ihm war nichts Auffallendes zu bemerken.

Bei dem Versuch 18 waren einige Eier nicht völlig von Glycerin bedeckt, da sie aus der spezifisch schweren Konservierungsflüssigkeit herausragten, es wurde daher noch ein Versuch gemacht, bei dem die Eier völlig durch Glycerin bedeckt waren.

Versuch 19. Eier in verdünntem Glycerin aufbewahrt. Am 7. VI. 03 wurden 26 Eier in einen Topf mit Glycerinlösung gelegt, die aus gleichen Teilen Glycerin und Wasser bestand und vorher 1 Stunde lang im Dampftopf auf 100° erhitzt war. Um das Herausragen der Eier aus der Flüssigkeit zu verhindern, wurde eine Glasschale vorsichtig auf dem Glycerin zum Schwimmen gebracht und so die Eier untergetaucht. Die Glasschale berührte die Gefäßwandungen nicht, sondern es war nach allen Seiten hin ein Zwischenraum von 1 bis 1,5 cm Breite vorhanden. Die Luft war auf diese Weise nicht völlig abgeschlossen.

Am 28. XI. 03 war eine dicke Schimmelschicht auf dem Glycerin am Rande des Gefäßes gebildet, sie wurde entfernt. Die Eier sahen gut aus. Vier Eier wurden herausgenommen und weiter untersucht. Ihr Geruch war ein wenig eigenartig, etwa nach Äpfeln, die ein wenig zu faulen beginnen, der Geruch der aufgeschlagenen Eier war indes gut. Gebraten hatte besonders das Eiweiß einen unangenehm süßen Geschmack; das Eigelb war schon vor dem Erhitzen ziemlich fest. Bei der am 9. I. 04 und 15. II. 04 vorgenommenen Prüfung einiger Eier zeigten sie keine wesentlichen Veränderungen, nur das Eigelb war noch etwas fester. Am 17. III. 04 wurde der Rest der Eier untersucht. Äußerlich waren sie gut geblieben, geöffnet sah das Eiweiß etwas dunkler aus als bei frischen Eiern und war dünnflüssiger geworden, das Eigelb war noch fester geworden. Der Geschmack der gebratenen Eier war wie früher. Zum Kuchenbacken waren die Eier gut verwendbar.

Daß die Eier beträchtliche Mengen Glycerin aufgenommen haben, zeigte sich am Gewicht der Eier und an ihrem süßlichen Geschmack. Nach der folgenden Tabelle VIII haben die Eier bis zu 7,52 % Glycerin aufgesogen, im Durchschnitt pro Tag der Versuchsdauer 0,0253 %.

Tabelle VIII.

No. des Eies	Das Ei war gelegt am	Das Ei wurde in den Versuch gebracht am	Alter des Eies	Gewicht des Eies	Das Ei wurde aus dem Glycerin herausgenommen am	Das Ei lag in Glycerin	Gewichtszunahme während der Versuchsdauer		Zunahme pro Tag der Versuchsdauer
	1903	1903	Tage	g		Tage	g	%	%
3	29. V.	9. VI.	11	51,25	28. XI. 03	172	2,27	4,43	0,0258
18	7. VI.	9. VI.	2	41,78	28. XI. 03	172	2,17	5,20	0,0302
21	8. VI.	9. VI.	1	46,71	28. XI. 03	172	2,76	5,91	0,0344
24	8. VI.	9. VI.	1	55,64	28. XI. 03	172	2,78	5,00	0,0290
10	30. V.	9. VI.	10	44,81	9. I. 04	214	2,90	6,47	0,0381
16	6. VI.	9. VI.	3	53,98	9. I. 04	214	3,32	6,15	0,0287
17	7. VI.	9. VI.	2	53,04	9. I. 04	214	3,05	5,75	0,0269
20	7. VI.	9. VI.	2	42,31	9. I. 04	214	2,85	6,74	0,0315
22	8. VI.	9. VI.	1	49,95	9. I. 04	214	2,59	5,19	0,0242
2	29. V.	9. VI.	11	42,43	15. II. 04	251	2,60	6,13	0,0244
4	29. V.	9. VI.	11	50,92	15. II. 04	251	3,45	6,78	0,0270
5	29. V.	9. VI.	11	59,18	15. II. 04	251	3,20	5,41	0,0215
15	6. VI.	9. VI.	3	56,61	15. II. 04	251	2,77	4,89	0,0195
19	7. VI.	9. VI.	2	40,56	15. II. 04	251	2,76	6,81	0,0271
23	8. VI.	9. VI.	1	54,34	15. II. 04	251	3,16	5,81	0,0232
25	8. VI.	9. VI.	1	56,20	15. II. 04	251	5,73	6,64	0,0264
1	29. V.	9. VI.	11	41,89	18. III. 04	283	2,25	5,37	0,0190
6	30. V.	9. VI.	10	55,16	18. III. 04	283	3,79	6,87	0,0243
7	30. V.	9. VI.	10	55,92	18. III. 04	283	3,31	5,92	0,0209
8	30. V.	9. VI.	10	53,72	18. III. 04	283	2,56	4,76	0,0168
9	30. V.	9. VI.	10	52,75	18. III. 04	283	3,50	6,64	0,0235
11	30. V.	9. VI.	10	43,61	18. III. 04	283	2,50	5,73	0,0203
12	29. V.	9. VI.	11	35,76	18. III. 04	283	2,69	7,52	0,0266
13	6. VI.	9. VI.	3	42,83	18. III. 04	283	2,84	6,05	0,0214
14	6. VI.	9. VI.	3	46,66	18. III. 04	283	2,94	6,30	0,0223
26	8. VI.	9. VI.	1	58,03	18. III. 04	283	3,79	6,53	0,0231
								Mittel	**0,0253**

Versuch 20. Eier in Kalkwasser aufbewahrt. Als Kalkwasser wird zur Eierkonservierung entweder eine klare Lösung von Calciumhydroxyd benutzt oder es wird ein Überschuß von frisch gelöschtem Kalk in Wasser getan und damit zu einer dünnen Kalkmilch verrührt. Das Calciumhydroxyd löst sich nur wenig, nur im Verhältnis von etwa 1 : 700 in Wasser; seine klare Lösung büßt bei Zutritt von Luft mit der Zeit an Desinfektionskraft ein, weil durch die Kohlensäure der Luft unlöslicher kohlensaurer Kalk gebildet wird, der keinen Desinfektionswert besitzt. Aus demselben Grunde sind auch gebrannter und gelöschter Kalk, die längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung gekommen sind, für Eierkonservierungszwecke unbrauchbar. Es darf kein zu großer Überschuß von gelöschtem Kalk genommen werden, sondern nur soviel, daß für das durch Kohlensäure zersetzte Calciumhydroxyd sich wieder etwas löst und somit die eingelegten Eier immer von einer ziemlich gesättigten Lösung umgeben sind. Ein großer Überschuß von gelöschtem Kalk führt außerdem zu dem Übelstand, daß er sich zwischen den Eiern zu Boden setzt und fest wird, und so die darin befindlichen Eier beim Herausnehmen zerbrochen werden

können. Zweckmäßig ist es, nur dünne Kalkmilch zu verwenden und später, wenn das verdunstete Wasser ersetzt werden muß, mit dünner Kalkmilch wieder aufzufüllen. Das Kalkwasser läßt sich jedoch vor Verdunstung schützen und die Kohlensäure der Luft kann fern gehalten werden durch Überschichten des Kalkwassers mit Öl oder einer anderen fettartigen Substanz.

Wenn Eier längere Zeit in Kalkwasser liegen, dringen merkliche Mengen von Calciumhydroxyd in das Innere ein und die Eier nehmen dadurch manchmal, nicht immer, einen etwas laugenhaften Geruch und Geschmack an, den sogenannten Kalkgeruch und Kalkgeschmack. Durch Zusatz von Kochsalz oder auch von Weinstein zum Kalkwasser läßt sich diesem Übelstand bis zu einem gewissen Grade abhelfen. Es werden dem Kalkwasser soviel von den Salzen zugesetzt, daß es das spezifische Gewicht des Eiinhalts bekommt, dadurch wird die Diffusion durch die Eischale und die Eihaut aufgehoben oder doch stark vermindert. Der eigentümliche Geruch und der Beigeschmack der Kalkeier lassen sich vielfach auch durch Wässern der Eier fortbringen; manche Hausfrauen legen daher in Kalkwasser aufbewahrte Eier stets einen Tag vor dem Gebrauch in reines Wasser.

Über die Mengen Kalk, die aus dem Kalkwasser in die Eier eindringen, hat Ivan Rözsényi [1]) Untersuchungen angestellt. Er legte im Frühjahr 1901 Eier in Kalkmilch und beobachtete sie 35 Monate lang, insbesondere stellte er in bestimmten Zeitabständen den Kalkgehalt der Asche des Eiweiß einzelner Eier fest. Nach J. König [2]) beträgt der Aschengehalt des Hühnereiweiß durchschnittlich 0,61 %, und von dieser Gesamtasche wiederum der Kalkgehalt 2,78 %, Rözsényi fand dagegen nur 1,83 % Kalk in der Eiweißasche. Bei 11 Monate lang in Kalkwasser aufbewahrten Eiern war der Kalkgehalt auf 12,2 %, in 35 Monaten auf 15,21 % der Asche gestiegen. Rözsényi begründet darauf eine Methode zur Beurteilung des Alters von Kalkeiern. Er teilt ferner noch mit, daß bei älteren Kalkeiern das den Dotter umhüllende Häutchen manchmal zerrissen ist, der Dotter sich ein wenig mit dem Eiweiß mischt und dadurch das Eiweiß scheinbar weniger geworden ist, das Eigelb aber zugenommen hat. Andere Übelstände, die beim Aufbewahren von Eiern in Kalkwasser hervortreten, sind, daß die Kalkschale rauh und zerbrechlicher wird und das Eiweiß sich kaum noch zu Schaum schlagen läßt. Die Schale wird von dem Kalkwasser so verändert, daß sie beim Kochen fast immer platzt. Manchmal gelingt es, durch vorsichtiges Anbohren des Eies vor dem Kochen das Platzen zu verhindern, da dann die Eischale beim Ausdehnen des Eiinhalts durch die Wärme weniger Druck auszuhalten hat. Es ist auch von Nutzen, die Kalkeier mit kaltem Wasser aufs Feuer zu bringen, dann dehnt sich der Eiinhalt langsamer aus. Im übrigen halten sich Eier in Kalkwasser viele Monate lang und bleiben für Koch- und Backzwecke gut geeignet.

Die vielen Vorschriften, die es für die Bereitung von Kalkwasser zur Eierkonservierung gibt, lauten recht verschieden, meistens sind keine einigermaßen genaue Mengenverhältnisse darin angegeben. Nach Strauch wird frisch gebrannter Kalk mit einem Überschuß von Wasser gelöscht, sodaß eine rahmdicke Flüssigkeit entsteht. Die Eier werden in einen irdenen Topf getan und mit der erhaltenen Kalkmilch völlig bedeckt. Burmeister nimmt 1 kg gelöschten Kalk zu

---

[1]) Ivan Rözsényi: Über Kalkeier. — Chemiker-Ztg. 1904, 28, 620.

[2]) J. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. — 4. Aufl. 1903, 1, 99.

20 bis 25 l Wasser, rührt um, gießt später vom Bodensatz ab und fügt dieser Menge Kalkwasser eine Hand voll Kochsalz hinzu; er empfiehlt, die Eier nur in kleinen Portionen einzulegen. Bei dem zweiten Wettbewerb der Geflügelzuchtvereine der Provinz Sachsen im Jahre 1899 erwiesen sich Eier als gut erhalten, die in Kalkwasser gelegen hatten, zu dem pro Liter 125 g Kochsalz und 2 bis 3 Löffel voll gebrannter Kalk verwandt waren. Die Eier waren in einem Steintopf mit der Spitze nach unten aufgestellt und dann mit der Kalkmilch überdeckt. Eine vom englischen Landwirtschaftsministerium im März 1903 empfohlene Vorschrift für die Aufbewahrung von Eiern in Kalkwasser lautet folgendermaßen: 4 Teile gelöschter Kalk werden mit 20 Teilen Wasser gemischt und eine Woche lang täglich umgerührt, am vierten oder fünften Tag wird 1 Teil Kochsalz hinzugefügt. Die Eier werden in Gefäße gelegt und diese bis nahe unter den Rand mit dem klar abgegossenen Kalkwasser gefüllt, das allmählich verdampfende Wasser wird gelegentlich durch Kalkwasser ersetzt.

Bei meinen drei Versuchen mit Kalkwasser wandte ich es in verschiedener Weise an.

Versuch 21. Eier in dünne Kalkmilch gelegt, die Flüssigkeit mit Olivenöl überschichtet. Anfang Mai 1903 wurden 20 Eier, die teilweise schon einige Zeit im Eisschranke aufbewahrt waren, in Kalkmilch gelegt. Diese war aus frisch gelöschtem Kalk hergestellt und war so dünnflüssig wie frische Milch, nicht wie Sahne. Auf das Kalkwasser wurde eine Schicht von grünem rohen Olivenöl gegossen, daß den charakteristischen, aromatischen Geruch besaß. Diese Ölsorte wurde gewählt, um zu sehen, inwieweit ihr Aroma den Geruch und den Geschmack der Eier beeinflußt und wieviel durch das Kalkwasser von dem Öl verseift wurde. Der Steintopf mit den Eiern wurde im Keller aufbewahrt.

Am 6. XI. 03 wurden einige Eier untersucht, sie waren gut erhalten. Mit Ausnahme von einem Ei, das in die Ölschicht hineingeragt hatte, rochen die Eier wenig nach dem Öl. Das Öl war an der Berührungsfläche mit dem Kalkwasser größtenteils verseift. Der Geschmack der gebratenen Eier war gut, ein Beigeschmack nach dem Öl war kaum wahrzunehmen. Am 7. I. 04 wurden wieder einige Eier aus dem Kalkwasser herausgenommen. Äußerlich waren sie alle gut, ihr Geruch nach dem Öl war nur schwach. Das Öl hatte butterartige Konsistenz angenommen und war mehr davon verseift als früher. Der Beigeschmack nach dem Öl machte sich in derselben Weise bemerkbar wie am 6. XI. 03. Am 11. II. 04 war das Aussehen der Eier unverändert, in geöffnetem Zustande zeigten einige Eier jedoch etwas dünnflüssigeres Eiweiß; der Geschmack der Eier war dennoch gut. Die Verseifung des Öles schritt weiter vor, sodaß am 10. III. 04, wo der Rest der Eier untersucht wurde, fast alles Öl verseift zu sein schien. Die Schale der Eier war allmählich etwas rauh geworden. Beim Öffnen erwies sich bei einigen Eiern das Eiweiß ein wenig dünnflüssiger und rötlich gefärbt. Gebraten schmeckten die Eier gut, der Kalkbeigeschmack war ebenso gering als der nach dem Öl.

Während des Liegens im Kalkwasser hatten die Eier, wie zu erwarten war, keinen Gewichtsverlust durch Eintrocknen erlitten, sondern ihr Gewicht hatte um 0,2 bis 0,4 g zugenommen, hatte sich also nur wenig verändert.

Daß das Olivenöl teilweise verseift werden und den Eiern etwas Beigeschmack verleihen würde, stand von vorneherein fest, aber diese Übelstände blieben verhältnismäßig gering. Zweckmäßiger ist es jedoch, unverseifbares und geruchloses Öl zum Überschichten des Kalkwassers zu verwenden, z. B. gutes Paraffinöl.

Versuch 22. Eier in dünne Kalkmilch gelegt, die Flüssigkeit nicht mit fettartiger Substanz überschichtet. Am 17. VI. 03 wurden 17 Eier in gleicher Weise wie bei Versuch 21 in Kalkmilch gelegt. Um die Luft von dem Kalkwasser etwas abzuschließen, wurde eine flache Glasschale sorgfältig auf der Oberfläche des Kalkwassers zum Schwimmen gebracht. Während der 9 Monate langen Versuchsdauer war ein Nachfüllen von Kalkwasser nicht erforderlich. Die Eier hielten sich gut, am 28. XI. 03, 9. I. 04, 13. II. 04 und 18. III. 04 wurde eine Anzahl der Eier aus dem Kalkwasser entnommen und untersucht. Bei der letzten Prüfung der Eier sahen sie ziemlich rauh aus und hatten ein wenig den spezifischen Geruch von Kalkeiern, der sich jedoch durch 48-stündiges Einlegen der Eier in frisches Wasser völlig beseitigen ließ. Der Inhalt der Eier verhielt sich wie bei dem Versuch 21, ihr Geschmack war auch nach 9 Monaten noch recht gut.

Versuch 23. Eier in klares Kalkwasser gelegt, das nach einer englischen Vorschrift bereitet war. Nach der früher erwähnten Vorschrift des englischen Landwirtschaftsministeriums wurden am 25. VII. 03 24 Eier in Kalkwasser gelegt und im Keller aufbewahrt. Es wurde nicht nötig, Kalkwasser während der 9 Monate langen Versuchsdauer nachzufüllen. Die Eier wurden am 12. XII. 03, 9. I. 04, 15. II. 04, 12. III. 04 und 22. IV. 04 geprüft; sie waren gut erhalten, wenn auch einige von ihnen mit der Zeit etwas Kalkgeruch angenommen hatten, der sich jedoch durch Auswässern entfernen ließ. Am 12. III. 04 wurden einige Eier vorsichtig gekocht, aber trotzdem zerrissen ihre Schalen. Ihr Eiweiß war gelblicher gefärbt als bei frischen Eiern, aber sonst waren die Eier recht gut genießbar.

Die Eier hatten sich bei allen 3 Versuchen in Kalkwasser gut gehalten, es war kein einziges Ei verdorben oder auch nur minderwertig für den Verbrauch in Speisen geworden. Gegenüber den im Eisschrank oder in Kühlräumen aufbewahrten Eiern hatten die Kalkeier den Vorteil, daß sie nicht eingetrocknet waren, sie hatten vielmehr fast alle ein wenig an Gewicht zugenommen. Nach 9 Monate langem Aufbewahren war der Geschmack der Kalkeier in gebratenem Zustande nicht mehr der von frischen Eiern, aber doch recht gut; ein störender Kalkgeschmack trat nie bei den Eiern hervor. Daß außerdem die Kalkeier sich schlecht kochen lassen, weil ihre Schalen so leicht platzen, und ihr Eiweiß sich nicht zu Schaum schlagen läßt, ist unangenehm, aber der große Wert des Verfahrens, Eier in Kalkwasser zu konservieren, kann auch dadurch kaum gemindert werden.

Versuche 24—26. Eier in Wasserglaslösung aufbewahrt. Das Verfahren, Eier in Kalkwasser zu konservieren, wird in den letzten Jahren mehr und mehr durch das Einlegen der Eier in Wasserglaslösung verdrängt. Sowohl das Kalium- wie das Natriumwasserglas werden in Lösungen zum Aufbewahren von Eiern benutzt, letzteres aber des geringeren Preises wegen bevorzugt. Die Alkalisilikate sind in einigermaßen konzentrierten Lösungen schlechte Nährböden für Schimmelpilze und Bakterien, außerdem beeinflussen die Lösungen die darin befindlichen Eier insofern noch günstig, als sie durch Bildung von unlöslichen Calciumsilikaten die Poren der Kalkschale dichter machen. Die Haltbarkeit der Eier ist in Kalkwasser und in Wasserglaslösung ziemlich die gleiche. Da beide stark alkalisch reagieren, können sie dem Eiinhalt einen etwas laugenhaften Geschmack geben. Dies ist jedoch weniger der Fall beim Wasserglas als beim Kalkwasser. Ein anderer Vorteil bei den in Wasserglaslösung konservierten Eiern ist der, daß sich ihr Eiweiß

meist gut zu Schaum schlagen läßt. Beim Kochen platzten die Schalen der Wasserglaseier ebenso wie die der Kalkeier; auch die schon bei den Kalkeiern erwähnte Vorsichtsmaßregel, den starken Druck in den Eiern, welcher beim Erwärmen entsteht, weil diese Eier durch Aufnahme von Konservierungsflüssigkeit völlig gefüllt sind, durch Anbohren mit einer Nadel zu mildern, hilft diesem Übelstand nicht immer ab.

Die käufliche Natriumwasserglaslösung, von der im Folgenden die Rede ist, enthält etwa 10 % Natriumsilikate; sie wird zum Einlegen von Eiern sehr verschieden stark mit Wasser verdünnt. In der Regel werden zu 1 Liter Wasserglaslösung 10 Liter Wasser hinzugefügt; diese Menge genügt für 140 bis 150 Eier. Es werden außerdem auch stärkere und viel schwächere Lösungen (bis zu etwa 3 %-igen herunter) benutzt.

Das Einlegen der Eier geschieht in der gleichen Weise wie beim Kalkwasser; sie werden in die Gefäße gelegt oder mit der Spitze nach unten aufgestellt und so hoch mit der Wasserglaslösung bedeckt, daß die Flüssigkeit einige Centimeter hoch über den Eiern steht. Die Gefäße mit den Eiern werden zugedeckt oder offen in einem kühlen Raum aufbewahrt. Wenn viel Wasser abdunstet, muß es ersetzt werden, da die Wasserglaslösung sonst mit der Zeit eine zu dichte Gallerte bildet, die rissig wird und so Luft an die Eier gelangen kann. Am besten wird das Eindicken der Wasserglaslösung vermieden, wenn man luftdicht schließende Büchsen anwendet. Bei dem zweiten sächsischen Wettbewerb für konservierte Eier wurden Eier eingeliefert, die, nachdem sie mittels einer Bürste gründlich gereinigt waren, in Blechbüchsen voll 10 %-iger Wasserglaslösung aufbewahrt waren. Die Blechbüchsen waren mit Guttapercha luftdicht verschlossen gewesen. Die Eier hatten sich während der 6 Monate langen Aufbewahrungszeit sehr gut gehalten, obgleich die Temperatur des Aufbewahrungsraumes bis zu 25° betragen hatte. Auch sonst hatte sich bei den beiden sächsischen Wettbewerben von Eierkonservierungsmitteln das Wasserglas als das beste erwiesen. Einige Einsender von Eierproben hatten die Eier vor dem Einlegen in die Wasserglaslösung mit Vaseline oder Schweinefett umhüllt, um das Eindringen von Wasserglas in die Eier zu verhindern. Die so konservierten Eier wurden von den Sachverständigen für vorzüglich erhalten befunden; Eiweiß und Eigelb waren bei den Eiern tadellos geblieben. Das Eindringen von Wasserglas in die Eier und der dadurch hervorgerufene laugenhafte Geschmack sollen sich auch vermeiden lassen, wenn man die Eier vor dem Einlegen in die Wasserglaslösung mit einer starken Lösung von Magnesium- und Calciumsulfat behandelt. Die Eischale wird hierbei mit den Magnesium- und Calciumsalzen getränkt, die sich nachher mit den Natriumsilikaten zu unlöslichen Verbindungen umsetzen und so die Poren der Schalen dichter machen. Aufsberg[1]) läßt die Eier 5 Sekunden lang in eine kochend heiße Lösung von 15 bis 20 % Magnesiumsulfat und 0,5 % Calciumsulfat tauchen, darauf werden die Eier sofort in kalte Wasserglaslösung gelegt. Nach einer anderen Mitteilung[2]) werden Eier ½ Stunde lang in konzentrierte Magnesium-Calciumsulfatlösung gelegt und dann in Wasserglaslösung gebracht; sie sollen, auf diese Weise konserviert, 10 Monate lang ihren frischen Geschmack behalten.

---

[1]) Carl Aufsberg: Verfahren zur Konservierung von Eiern mittels kochender Magnesium-Calsiumsulfatlösung und kalter Wasserglaslösung. — Deutsches Patent 128501 vom 16. Januar 1901.

[2]) Deutsche Landw. Presse 1902, **29**, 712.

Das Wasserglas wird nicht nur in Haushaltungen, Bäckereien u. s. w. zum Einlegen von Eiern benutzt, sondern auch in größeren Mengen werden bisweilen Eier in Wasserglaslösung aufbewahrt; so hat z. B. die Eierverkaufsgenossenschaft in Bassum in Hannover[1]) gute Erfahrungen damit gemacht; die Eier sind im Winter zu guten Preisen als „konservierte Eier" verkauft worden.

Nur selten hat man mit dem Wasserglas als Konservierungsmittel Mißerfolge, wenn gute Eier eingelegt sind. H. Bornträger[2]) berichtet über einen derartigen Fall, daß gute Eier beim Liegen in Wasserglaslösung minderwertig geworden waren. Die Eier sahen äußerlich gut aus; beim Öffnen zeigten sich das Eiweiß und ein Teil des Eigelbs gelatinös; dabei war das Eiweiß durchsichtig wie Horn geblieben. Die Eier ließen sich trotzdem noch verwenden. Das benutzte Wasserglas erwies sich bei der chemischen Untersuchung als übermäßig alkalisch und hatte demnach das freie Alkali den Inhalt der Eier so stark verändert.

Mit Wasserglaslösungen machte ich drei Versuche; bei zweien wurden die Eier in 10%-ige Lösungen gelegt und dabei das eine Mal das Aufbewahrungsgefäß offen stehen gelassen, das andere Mal zugedeckt; bei dem dritten Versuch wurde 3%-ige Wasserglaslösung benutzt.

Versuch 24. Eier in 10%-iger Wasserglaslösung in offenem Gefäß aufbewahrt. Am 8. V. 03 wurden 17 Eier, von denen die eine Hälfte ganz frisch, die andere Hälfte etwa 2 Wochen alt war, in einen Steintopf gelegt und mit einer 10%-igen Wasserglaslösung soweit übergossen, bis die Flüssigkeit etwa drei Finger breit über den Eiern stand. Der Topf wurde unbedeckt in den Keller gestellt. Nach etwa 3 Monaten war die Wasserglaslösung zu einer Gallerte erstarrt und begann Risse zu bekommen; um das weitere Eindunsten einzuschränken, wurde der Topf mit einer Glasplatte zugedeckt. Am 26. XI. 03 wurden einige Eier geprüft; sie waren gut. Beim Kochen zersprangen die Schalen von einigen Eiern, aber ihr Geschmack war nicht schlecht. Auch einige gebratene Eier hatten guten Geschmack. Am 7. I. 04 und 11. II. 04 vorgenommene Prüfungen der Eier hatten im Wesentlichen das gleiche gute Ergebnis, jedoch schmeckten die Eier am 11. II. 04 nicht mehr völlig so frisch, als im November des Vorjahres. Die letzten Eier wurden am 10. III. 04 aus dem Versuch genommen. Äußerlich waren sie gut; beim Öffnen zeigte sich jedoch das Eiweiß etwas dünnflüssiger als dies bei frischen Eiern der Fall ist. Gebraten hatten die Eier noch recht guten Geschmack.

Die Gallerte der Wasserglaslösung war seit dem Bedecken des Topfes mit der Glasplatte kaum fester geworden.

Versuch 25. Eier in 10%-iger Wasserglaslösung in bedecktem Gefäß aufbewahrt. Ende Juli und Anfang August 1903 wurden 32 frisch gelegte Eier in 10%-ige Wasserglaslösung getan und dann der durch eine Glasplatte zugedeckte Topf mit den Eiern in den Keller gestellt. Am 11. XII. 03 wurden 6 Eier geprüft; ihr Aussehen und ihr Geruch waren gut, auch ihr Geschmack ließ nichts zu wünschen übrig. Anfangs Januar 1904 begann die Wasserglaslösung allmählich von oben her gallertartig zu werden. Einige am 9. I. 04 geprüfte Eier waren gut erhalten. Am 15. II. 04 war alle Wasserglaslösung zu Gallerte erstarrt.

---

[1]) Geflügelhof, Beilage der Hannov. Land- u. Forstwirtsch. Ztg. 1903, 13.

[2]) H. Bornträger: Über das Konservieren von frischen Eiern. — Österr. Chem.-Ztg. 1900, 3, 295.

Einige aus der Gallerte entnommenen Eier erwiesen sich als gut erhalten, jedoch war ihr Eiweiß etwas dünnflüssiger als bei früher geprüften Eiern. Im Geschmack war gegen früher ein Unterschied kaum zu bemerken. Am 12. III. 04 geprüfte Eier hatten schon etwas an frischem Geschmack eingebüßt, waren aber sonst recht gut. Auch der Rest der Eier, der am 22. IV. 04 untersucht wurde, war gut erhalten, wenn auch ihr Eiweiß nicht mehr normal zähflüssig und etwas verfärbt war.

Versuch 26. Eier in 3 %-iger Wasserglaslösung in offenem Gefäß aufbewahrt. Bei diesem Versuch wurde eine dünne, nur 3 %-ige Wasserglaslösung benutzt, wie sie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gebräuchlich sein soll. 23 Eier wurden am 20. VII. 03 in die Wasserglaslösung hineingelegt und im Keller aufbewahrt. Sie wurden am 28. XI. 03, 9. I. 04, 13. II. 04, 12. III. 04 und 22. IV. 04 geprüft. Die Wasserglaslösung wurde während der ganzen Versuchsdauer nicht gelatinös, erst gegen Ende des Versuchs wurde sie etwas trübe. Bei den drei ersten Prüfungen waren alle Eier gut erhalten; am 12. III. 04 hatte ein Ei einen etwas dumpfen Geruch, war aber noch genießbar. Bei einigen Eiern war das Eiweiß etwas trübe und dünnflüssiger geworden. Der Geschmack der Eier in gebratenem Zustande war auch am Schluß des Versuchs noch gut zu nennen, wenn auch nicht ganz in dem Maße, als bei den in 10 %-iger Wasserglaslösung aufbewahrten Eiern. Die Eier ließen sich nicht kochen, ohne daß ihre Schale platzte, auch wenn sie vor dem Erhitzen vorsichtig angebohrt waren; die gekochten Eier hatten jedoch keinen Beigeschmack. Das Eiweiß ließ sich gut zu Schaum schlagen.

Ein Unterschied in den Ergebnissen der 3 Versuche mit Wasserglaslösung war kaum wahrzunehmen, sowohl in der 10- wie in der 3 %-igen Lösung hatten sich die Eier 9 Monate gut gehalten. An Gewicht hatten die Eier während der Versuchsdauer im allgemeinen 0,1 bis 0,4 % zugenommen, wie dies auch bei den Kalkeiern der Fall war. Bei gleich langer Aufbewahrungszeit schienen die Eier, welche in den 10 %-igen Wasserglaslösungen aufbewahrt waren, ihren Wohlgeschmack etwas besser behalten zu haben, als die in der 3 %-igen Lösung konservierten. Der Unterschied war jedoch gering und konnte zufällige Ursachen haben. Es dürfte aber doch ratsam sein, zum Einlegen von Eiern 10 %-ige Wasserglaslösung zu verwenden, da die konzentrierte Lösung auch stärkere antiseptische Wirkung ausübt und daher mehr Gewähr für gute Erhaltung der Eier bietet, außerdem ist ja das Wasserglas ein recht billiges Präparat.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Hauptergebnisse der vorstehenden Arbeit sind folgende:

1. Frische, sauber gehaltene Eier halten sich frei aufgestellt in kühlen, aber frostfreien, nicht zu feuchten Räumen mit guter Ventilation viele Monate lang ebenso gut brauchbar als in Packungsmaterial (Häcksel, Sand) eingebettete Eier.

2. Besonders günstig sind die Verhältnisse für die trockene Aufbewahrung von Eiern bei der Kaltlagerung in modernen Kühlhäusern, in denen die Eier auf etwa 0° abgekühlt gehalten und mit frischer Luft von etwa 80 % relativer Feuchtigkeit umspült werden.

3. Von den Verfahren, bei welchen die Eier in Flüssigkeiten konserviert werden, ist das Einlegen in etwa 10 %-ige Wasserglaslösung am meisten zu empfehlen.

Kürzere Mitteilungen aus der Praxis.

Über ein zinkhaltiges Trinkwasser.

Von

F. Schwarz.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Hannover.

Vor einigen Wochen wurde uns von einem benachbarten Gute eine Probe Wasser mit dem kurzen Auftrage überbracht, dieselbe auf Brauchbarkeit als Trinkwasser zu untersuchen. Als wir anfrugen, welche Ursache die Untersuchung des Wassers veranlaßt habe, wurde uns mitgeteilt: „Krystallflaschen und Gläser erhalten von ungekochtem Wasser einen weißen Absatz, gekochtes Wasser hat einen weißgrauen flaumigen Absatz, Fleisch kocht rot und Gemüse, wie Bohnen und Erbsen, grün".

Die letzten Angaben ließen vermuten, daß in dem Wasser vielleicht einerseits reichlich Salpeter und andererseits Kupfersalze in geringer Menge gelöst seien. Kupfer war jedoch nicht nachweisbar und die Salpetersäure schien nach dem Ausfall der qualitativen Prüfung nur in geringer Menge vorhanden zu sein, so daß wir uns hierdurch das Rotwerden des Fleisches kaum erklären konnten. Im übrigen war das Wasser klar, farblos und ohne Geruch, von schwach saurer, fast neutraler Reaktion, frei von Ammoniak und salpetriger Säure; es enthielt nur 20,4 mg Chlor und 251,0 mg Abdampfrückstand im Liter, und der Permanganatverbrauch betrug 8,5 mg.

Durch die gewöhnliche abgekürzte Analyse war demnach nichts Anormales zu erkennen. Als ich das Wasser jedoch in einem Becherglase zum Kochen erhitzte, um zu sehen, ob Hydrocarbonatkalk vorhanden war, trat eine auffallende weiße, flockige Trübung auf, die große Ähnlichkeit mit einer Tonerde-Fällung hatte und sich beim längeren Kochen zu dickeren Klümpchen zusammenballte, die sich beim Erkalten zu Boden setzten. Ich filtrierte den Niederschlag ab, löste ihn in verdünnter Salzsäure und übersättigte mit Ammoniak, erhielt aber keine Fällung, sodaß Tonerde nicht vorhanden sein konnte. Als ich aber jetzt die Lösung essigsauer machte und Schwefelwasserstoff einleitete, entstand ein starker weißer Niederschlag, der, im Porzellantiegel geglüht, gelb und nach dem Erkalten weiß aussah. Mit Kobaltnitratlösung befeuchtet trat beim weiteren Glühen die für Zink charakteristische Grünfärbung auf. Es war demnach erwiesen, daß das Wasser Zink in Lösung enthielt.

Ich teilte dem Auftraggeber meinen Befund mit und machte darauf aufmerksam, daß ich zur Aufklärung der eigenartigen Verunreinigung eine genaue Besichtigung an Ort und Stelle für notwendig hielt. Vorläufig müsse der Brunnen aber geschlossen werden, bis die Ursache der Verunreinigung und die Höhe des Zinkgehaltes ermittelt sei. Daß der Zinkgehalt etwa von einem verzinkten Leitungsrohre herrühren könne, nahm ich nicht an, weil es sich hier um einen gewöhnlichen Landbrunnen handeln sollte.

An Ort und Stelle konnte ich folgendes feststellen: Die uns übersandte Probe war einer Pumpe entnommen, die sich in der Nähe der Wirtschaftsgebäude befand. Der zugehörige Brunnen lag jedoch mehrere hundert Meter entfernt im freien Felde und war mit der Pumpe angeblich durch ein gußeisernes Saugrohr verbunden. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, daß das Rohr äußerlich verzinkt war. Da hiernach angenommen werden mußte, daß das Rohr auch innen verzinkt war, so lag

die Vermutung nahe, daß das Wasser diesen Zinküberzug angegriffen und dadurch Zink aufgenommen hatte. War diese Annahme richtig, so mußte das Wasser der Pumpe Zink enthalten, das dem Brunnen entnommene dagegen nicht.

Diese Vermutung bestätigte auch die spätere Untersuchung. Das dem Brunnen entnommene Wasser enthielt kein Zink; in der der Pumpe entnommenen Probe wurden jedoch 32,4 mg Zinkoxyd, entsprechend 43,8 mg basischem Zinkcarbonat nachgewiesen.

Die weitere Untersuchung der beiden Proben ergab folgendes:

	Wasser aus dem Brunnen	Wasser aus der Pumpe
Äußere Beschaffenheit . .	klar, farblos und geruchlos	klar, farblos und geruchlos
Geschmack	weich	schwach adstringierend
Reaktion	schwach sauer	schwach sauer
	1 Liter Wasser enthielt:	
Abdampfrückstand	223,0 mg	260,0 mg
Kalk	39,6 „	—
Magnesia	11,9 „	—
Zinkoxyd	0	32,4 „
Schwefelsäure	37,7 „	—
Salpetersäure	45,9 „	—
Chlor	21,3 „	19,7 „
Freie Kohlensäure	55,0 „	—
Permanganatverbrauch . . .	8,6 „	8,5 „
Salpetrige Säure	0	0
Ammoniak	0	0
Gesamthärte (Deutsche Grade) .	5,6°	—
Sauerstoff	12,4 „	—

Doppelkohlensauere Salze waren in dem Brunnenwasser nicht vorhanden.

Das Wasser des Brunnens enthält hiernach neben freiem Sauerstoff relativ viel freie Kohlensäure und keine gebundene Kohlensäure. Die Zinklöslichkeit wird auf den gleichen Ursachen beruhen, wie die Bleilöslichkeit des Wassers, auf dem Vorhandensein von Luft und freier Kohlensäure bei Abwesenheit von Hydrocarbonaten. Das Zink wird sich zu basischem Zinkcarbonat umgewandelt haben und dieses hat sich in dem kohlensäurehaltigen Wasser gelöst. Für diese Annahme spricht auch das Ausscheiden des Zinksalzes beim Kochen.

Nachdem die Ursache des Zinkgehaltes festgestellt war, bedurfte die eigenartige Erscheinung, daß eingemachte gesalzene Schnittbohnen, mit dem zinkhaltigen Wasser gekocht, sich lebhaft grün färbten, noch der Aufklärung. Von Kupfersalzen ist es ja bekannt, daß sie Gemüse beim Kochen lebhafter grün färben, von Zinksalzen war mir das aber bislang noch nicht bekannt. Auch habe ich darüber keine Angaben in der Literatur finden können.

Wie ich mich aber selbst überzeugt habe, wurden gewöhnliche gesalzene Schnittbohnen, welche in rohem Zustande ein mehr gelbliches Aussehen hatten, beim Kochen in dem fraglichen Wasser lebhaft grün. Die Bohnen waren seinerzeit in einem emaillierten Topf mit Salzwasser gekocht und dann in einem Steintopf aufbewahrt worden, sodaß sie mit Kupfer nicht in Berührung gekommen waren. Auch das Brunnenwasser enthielt, wie oben gesagt, keine Spur von Kupfer. Ich ließ mir von den gekochten grün aussehenden Bohnen eine Probe einpacken und nahm auch eine Probe der un-

gekochten mit. In der gekochten Probe wurde bei der späteren Untersuchung Zink nachgewiesen. Die ungekochten Bohnen behielten beim Kochen in destilliertem Wasser sowie in Hannoverschem Leitungswasser ihre ursprüngliche Farbe. Setzte ich aber dem destillierten Wasser eine geringe Menge Zinksulfat zu, so trat lebhafte Grünfärbung der Bohnen ein. Dieselbe Färbung trat auch auf Zusatz von Zinkchlorid, Zinkacetat, Zinkcarbonat und sogar bei Zinkoxyd ein. Im letzten Falle etwas langsamer und weniger intensiv. Nach diesen Versuchen war nicht daran zu zweifeln, daß die beobachtete Grünfärbung der Bohnen auf das im Wasser gelöste Zink zurückzuführen war.

Das Wasser war wegen seines Zinkgehaltes weder zum Trinken noch zum Kochen brauchbar. Beim Trinken stellten sich bei verschiedenen Familienmitgliedern Magenbeschwerden ein; beim Kochen wurde das Wasser milchig trübe und das ausgeschiedene flockige Zinkoxyd lagerte sich auf den Speisen und an den Gefäßwandungen ab.

Es scheint hiernach die Verwendung von verzinkten Wasserleitungsrohren doch nicht so unbedenklich zu sein, wie in den Kreisen der Brunnenmacher und Wassertechniker häufig angenommen wird. Jedenfalls dürfte es sich empfehlen, bei der chemischen Wasseruntersuchung auch hierauf Rücksicht zu nehmen und bei einem Wasser, welches keine Hydrocarbonate, aber freie Kohlensäure und Sauerstoff — wenn auch in geringer Menge — enthält, auf die Möglichkeit der Zinklöslichkeit und deren Nachteile hinzuweisen.

Juli 1907.

Referate.

Ernährungslehre.

J. Fischer: Eine neue Methode zur Bestimmung des Brennwertes der Nahrung. (Americ. Journ. Physiol. 1906, **15**, 417—432.) — Verf. beschreibt ein neues Verfahren zur schnellen Berechnung des Nahrungswertes, welches sich besonders für Sanatorien eignet. Während die Tabellen von Atwater und Benedict nur die Gewichtsprozente an Protein, Fett und Kohlenhydraten in den verschiedenen Nahrungsmitteln angeben und man bisher, um den Nahrungswert der Mahlzeit kennen zu lernen, erst das Gewicht der Nahrung feststellen und dann, um die Kalorienwerte zu finden, mit bestimmten Faktoren die Eiweiß-, Fett- und Kohlenhydratmengen multiplizieren mußte, kann auf Grund der Ausführungen des Verf.'s diese Arbeit umgangen werden, indem man von einer Fundamentalportion, dem 100-Kalorienwert ausgeht. 100 Kalorien Milch (4,9 Unzen = 138,6 g etwa = $^2/_3$ eines gewöhnlichen Glases Milch) enthalten danach 19,0 Kalorien Protein, 52 Kalorien Fett und 29 Kalorien Kohlenhydrate. Wenn man die Kost der Patienten in Kalorien angibt, kann man viel besser einen richtigen Vergleich zwischen dem Werte der verschiedenen Nahrungsmittel bezüglich der Menge an Protein, Fett und Kohlenhydraten ziehen. Vergleicht man z. B. Milch und die Pekannuß, so findet man, daß 100 Kalorien 4,9 Unzen Milch oder 0,46 Unzen Pekannuß entsprechen würden. Um den 100-Kalorienwert für jedes Nahrungsmittel dem Auge deutlich zu machen, bedient sich der Verf. eines rechtwinkligen gleichschenkligen Dreieckes, welches durch die jedesmal verschiedenen Mengen an Protein, Fett und Kohlenhydraten in drei verschieden große Dreiecke geteilt wird, deren Spitzen innerhalb des großen Dreiecks in einem Punkt, der für jedes Nahrungsmittel verschieden liegt, zusammenfallen. Bestehen die

100 Kalorien aus mehreren Nahrungsmitteln, so kann man mittels eines von dem Verf. beschriebenen Apparates denjenigen Punkt in dem großen Dreieck finden, welcher den mittleren Durchschnitt der vorliegenden Nahrung an Protein, Fett und Kohlehydrat in einer für die Küche sowohl wie für den Patienten in schneller und sicherer Weise anzeigt. *Max Müller.*

H. Leo: Über die Anteilnahme des elementaren Stickstoffs am Stoffwechsel der Tiere. (Biochem. Zeitschr. 1907, **2**, 173—175.) — C. Oppenheimer hat sich in einer unter dem obigen Titel erschienenen Mitteilung (Biochem. Zeitschr. 1906, **1**, 177) gegen die Arbeiten von Seegen und Nowack ausgesprochen, die auf Grund ihrer Versuche die Behauptung aufgestellt hatten, daß eine sehr erhebliche Menge Stickstoff als Zersetzungsprodukt von Körpersubstanz aus dem Organismus durch die Respiration ausgeschieden wird. Er weist auf wichtige Fehlerquellen hin, welche diesen Versuchen anhaften, und die ihn veranlaßt haben, die obige Frage einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Dabei hat sich gezeigt, daß an eine irgendwie erhebliche Anteilnahme des elementaren Stickstoffes an den metabolischen Vorgängen der untersuchten Tiere nicht gedacht werden kann. — Verf. weist nun darauf hin, daß er bereits im Jahre 1881 eine Arbeit betreffend „Untersuchungen über die Frage der Bildung von freiem Stickstoff im tierischen Organismus“ veröffentlicht habe (Pflügers Archiv, **26**, 5). Auf Grund der Versuche ergab sich, daß es möglich war, die scheinbare Stickstoffausatmung auf $^{1}/_{12}$ des von Seegen und Nowack beobachteten Wertes herabzudrücken. Auf 24 Stunden und 1 kg Kaninchen wurden nach diesen Versuchen Leo's 0,01 g Stickstoff gasförmig im Mittel ausgeschieden. Setzt man den Gehalt des Eiweißes an Stickstoff zu 15%, so würden 0,01 g nicht mehr als 0,066 g Eiweiß in 24 Stunden entsprechen. Da 1 kg Hund, dessen Stickstoffausatmung von der des Kaninchens nach Seegen und Nowak wenig verschieden ist, ungefähr 12 g Eiweiß in 24 Stunden im Mittel zersetzt, so würden nur 0,55% des gesamten Eiweißes den Stickstoff in Gasform abgeben. Verf. hob ferner damals noch hervor, daß bei den Versuchen die mancherlei Umstände, die durch Diffusion aus dem Darm, von den freien Körperoberflächen usw. schädlich wirken, keineswegs völlig beseitigt waren, sodaß die scheinbare Stickstoffausatmung noch mehr zu einem Werte herabsinkt, der praktisch kaum von Bedeutung sein kann. *Max Müller.*

E. Pflüger: Über Ernährung mit Eiweiß und Glykogenanalyse. (Pflüger's Archiv 1906, **111**, 303—308.) — Verf. hat mit gekochtem Kabliaufleisch mit günstigem Erfolge Versuche angestellt zur Erzielung eines Eiweißfutters, das niemals Verdauungsstörungen bei den Versuchstieren hervorruft. Da beim Kochen des Fleisches mit großen Wassermengen die Salze in erheblicher Menge ausgezogen werden, so ist es notwendig, das abgegossene Wasser abzudampfen und den Trockenrückstand zu veraschen. Mischt man diese Asche mit dem Fleischbrei, so bekommen die Tiere Durchfall. Verf. kam daher auf den Gedanken, die Fleischasche in einer heißen Glutinlösung zu verteilen und nach dem Erkalten die Gallerte unter den Fleischbrei zu verreiben. Es traten nunmehr keine Verdauungsstörungen mehr auf. Zur Bestimmung des Glykogengehaltes im Kabliaufleisch hat sich das folgende Verfahren zur Erreichung einer schnellen Filtration bewährt: 100 g Kabliaufleisch werden mit 100 ccm Kalilauge von 60—70% 24 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung wird mit 200 ccm Wasser und mit 90%-igem Alkohol versetzt. Der Niederschlag läßt sich nun leicht filtrieren und mit 60%-igem Alkohol auswaschen. Der ausgewaschene Niederschlag wird dann mit wenig Wasser in ein Becherglas gespritzt, mit Essigsäure neutralisiert und mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 3 Stunden lang invertiert und der Zucker nach dem Erkalten und Neutralisieren nach Fehling titrimetrisch bestimmt. *Max Müller.*

W. Grimmer: Ein Beitrag zur Kenntnis der Verdauung unter besonderer Berücksichtigung der Eiweißverdauung. (Biochem. Zeitschrift 1907, **2**, 118—143.) — Die Untersuchung, die hauptsächlich den Zweck hatte, die Kenntnis der Eiweißverdauung im Magen und im Dünndarm der Herbivoren zu erweitern, führte zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Gesamtacidität des gemischten Mageninhaltes, die kurz nach Beginn der Verdauung sehr gering ist, steigt langsam an, um in der vierten Verdauungsstunde nahezu konstant zu werden. Die zu dieser Zeit auf Salzsäure berechnete Acidität beträgt ungefähr 0,3 %. Der wirkliche Salzsäuregehalt liegt aber viel niedriger, da die Acidität außerdem, und zwar in den ersten Verdauungsstunden vorwiegend durch Milchsäure, in den späteren auch durch Peptone bedingt wird. 2. Der Gesamtalkaligehalt des gemischten Dünndarminhaltes war zu allen Verdauungsstunden, obgleich während der Verdauung große Mengen sauren Mageninhaltes in den Dünndarm übertraten, und obwohl die dadurch bedingte saure Reaktion in den späteren Verdauungsstunden sich über die erste Hälfte des Dünndarms erstreckte, nahezu konstant; er betrug annähernd 0,13 bis 0,14 % Na_2CO_3, mit Ausnahme eines Tieres, dessen Alkaligehalt auf 0,05 % herabsank. 3. Verdauung und Resorption der Nährstoffe im Magen und im Dünndarm wachsen mit zunehmender Verdauungszeit. 4. Die Lösung des Eiweißes im Dünndarm war sehr groß und lief sehr schnell ab; sie betrug nach 5 Stunden 94,4, später sogar 100 %. 5. Bei Aufnahme von pflanzlicher Nahrung (Hafer) war die Verteilung der einzelnen Abbaustoffe des Eiweißes im Magen folgende: a) Syntonin ist zu Beginn der Verdauung in sehr großen Mengen vorhanden; es beträgt über $^1/_3$ des gelösten Stickstoffes. Mit zunehmender Verdauungszeit nimmt seine Menge langsam ab; nach fünf Stunden sind noch ungefähr 25 %, nach sieben Stunden 16—20 % des gelösten Stickstoffes als Syntonin vorhanden. b) Die Menge der einzelnen Albumosen steigt von Beginn der Verdauung mit zunehmender Verdauungszeit bis zu einem Maximum an und fällt dann mit zunehmender Verdauungszeit mehr oder weniger rasch ab. c) Die Menge der Peptone ist zu Beginn der Verdauung nur sehr gering. Ihre Bildung in größeren Mengen erfolgt erst nach der dritten Verdauungsstunde, ein Ansteigen derselben in absoluter und relativer Menge erfolgt mindestens bis zur siebenten Verdauungsstunde. 6. Unter den Abbaustoffen im Dünndarm können in den ersten Verdauungsstunden geringe Mengen Syntonin sich vorfinden, die aus dem Magen stammen und der tryptischen Verdauung noch nicht unterworfen waren. 7. Die Menge der Albumosen im Dünndarm nimmt mit zunehmender Verdauungszeit rasch ab. Einige Fraktionen sind nach fünf Stunden überhaupt nicht mehr vorhanden. Die Menge der Peptone und der übrigen Restkörper nimmt in gleichem Maße zu, nach fünfstündiger Verdauungszeit enthalten sie mehr als 80 % Stickstoff. 8. Die Resorption der Peptone dürfte im Magen und Dünndarm, diejenige der krystallinischen Abbaustoffe im Dünndarm vor sich gehen. 9. Die Verdauungsstoffe der Eiweißkörper treten nie in großen Mengen im Magen und Dünndarm auf. Sie werden durch die Aufsaugung und Weiterbeförderung fortwährend verhältnismäßig rasch entfernt; das Gleiche gilt auch für die Verdauungsstoffe der Stärke und der anderen Nährstoffe; es wird dadurch verhindert, daß die Verdauungsstoffe hemmend auf die fortschreitende Verdauung einwirken können. *Max Müller.*

V. Henriques und **C. Hansen:** Weitere Untersuchungen über Eiweißsynthese im Tierkörper. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 113—123.) — Die Versuche der Verff. wurden angestellt, um zu entscheiden, erstens, ob die Säurespaltungsprodukte der Albuminstoffe imstande seien, eine Ersparnis am Stickstoffverbrauche zu bewirken, und zweitens, ob Stoffe, die den Albuminstoffen nahestehen (die Protamine) den Stickstoffverlust des Organismus zu decken vermögen. Sowohl die Untersuchungen mit Säurespaltungsprodukten der Albuminstoffe wie auch

die Fütterungsversuche mit Clupeinsulfat oder Clupeincarbonat zeigten eine deutliche Stickstoff ersparende Wirkung, wenn auch von einem Stickstoffgleichgewichszustande keine Rede sein konnte. *Max Müller.*

S. Levites: Über die Verdauung der Fette im tierischen Organismus. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 273—285.) — Die Versuche wurden mit folgenden drei Fettarten an Fistelhunden ausgeführt: 1. Rindsfett (Schmelzp. 42,5 bis 45,0° C), enthielt Spuren von Wasser und Asche, mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren 278. 2. Kuhbutter mit 82,24 % Fett (Schmelzp. 33—35° C). 3. Schweinefett, mit geringen Wasser- und Aschenmengen, zeigte den Schmelzpunkt 37—39° C, und als mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren 280. — Die Ergebnisse der Untersuchung waren folgende: 1. Die Verdauung der Fette besteht aus zwei chemischen Vorgängen: Spaltung des Fettes in Fettsäuren und Glycerin und Bildung fettsaurer Salze (Seife). Keiner von diesen Prozessen wird jedoch beendet. In jedem Punkte des Verdauungsvorganges stellt sich ein etwaiges Gleichgewicht zwischen Neutralfett und Fettsäuren, oder Neutralfett, Fettsäuren und fettsauren Salzen ein. 2. Im Magen erleidet das Fett nur eine ganz geringe chemische Veränderung (Verseifung), so lange das Saftgemisch aus dem Duodenum nicht in den Magen gelangt. Ist dieses einmal der Fall, so wird die Fettspaltung beträchtlich. 3. Im Magen geht keine Resorption vor sich. 4. Erst in den oberen Teilen des Dünndarms gelangt das Fett entweder als solches oder in Form freier Fettsäuren zur Resorption. 5. Zwischen Fettspaltung (Verseifung) und Fettresorption beobachtet man einen gewissen Parallelismus. Je weiter die Verseifung vorgeschritten ist, desto größer ist die Resorption. 6. Das Fett wird als solches ohne Beimengung fremder Nahrung vom Organismus gut ausgenutzt (bis beinahe auf 96 % bei Kuhbutter und Rindsfett). 7. Der feste Rückstand der Verdauungssäfte nimmt vom Duodenum an allmählich zu, gegen Ende des Verdauungsvorganges nimmt er wieder ab (Ileum), ein Zeichen, daß die Verdauungssäfte bei der Verdauung resorbiert werden. *Max Müller.*

Rolly: Die Abtötung der Bakterien im Dünndarm. (Zentrbl. Bakteriol. I. Abt., Ref., 1905/6, **37**, 546—547.) — Der leere Dünndarm enthält nur eine verschwindend geringe Bakterienzahl, die mit den üblichen Methoden nicht nachgewiesen werden können. Die Verminderung der aus dem Magen in den Dünndarm tretenden Bakterien ist nicht auf die Galle, das Pankreassekret und den Darmsaft zurückzuführen, sondern auf irgendwelche Funktionen der normalen Darmhaut.
A. Spieckermann.

J. H. Long und **W. A. Johnson:** Der Phosphorgehalt von Fäcesfett. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 1499—1503.) — Das Fäcesfett wurde in der Weise gewonnen, daß die getrocknete Masse mit fein gepulvertem Quarz verrieben und dann im Soxhlet-Apparat extrahiert wurde. Der verwendete Äther wurde vorher durch Destillation über Natrium gereinigt. Das so erhaltene Fett war frei von anorganischen Stoffen, es enthielt nur Spuren von freier Glycerinphosphorsäure. Beim Verbrennen dieses Fettes mit Kalium- oder Natriumnitrat und -carbonat wurde der ganze Phosphorgehalt in Form von Alkaliphosphat erhalten. Der ermittelte Fettgehalt der Fäces von sieben gesunden Personen mit gewöhnlicher gemischter Ernährung bewegte sich zwischen 8,6 und 19,45 %, der Gehalt des Fettes an Phosphorsäure zwischen 0,20 und 3,66 %. Wenn man diese Werte auf Lecithin berechnet, so ergibt sich für normale menschliche Fäces ein höherer Lecithingehalt, als man gewöhnlich annimmt. Der Phosphorgehalt des Fettes kann seinen Ursprung in unveränderten animalischen oder vegetabilischen Bestandteilen der Nahrung haben oder er kann aus Stoffwechselprodukten stammen; wahrscheinlich ist beides der Fall. Es ist auch möglich, daß phosphorhaltiges Fett aus den Bakterienzellen stammt, die einen beträchtlichen Teil der Fäces ausmachen. *C. A. Neufeld.*

N. O. Popovici-Lupa: Versuche über den Nährwert des Kukuruz (Mais). (Bull. Soc. Sciences Bucarest 1905, **14**, 86—113; Chem. Zentrbl. 1905, II, 1371—1372). — Die Versuche behandeln die Frage, ob eine vegetabilische und zwar aus Mais, Bohnen und Kohl bestehende Nahrung, wie sie der rumänische Bauer genießt, genügt. Verf. findet, daß die vegetabilische Nahrung einer gemischten Kost gegenüber zwar ärmer an Kali ist, daß aber trotzdem ein Kalimangel bei der vegetabilischen Nahrung nicht vorhanden ist. Da auch der Stickstoffgehalt ausreicht, so genügt die reine vegetabilische Nahrung bei Verabreichung von Mais zur Befriedigung des Organismus. *A. Scholl.*

Robert Hutchison: Einige Ernährungsfragen. (Chem. News 1906, **94**, 104 bis 106; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1210.)

H. Lüthje: Zur Frage der Eiweißsynthese im tierischen Körper. (Pflüger's Archiv 1906, **113**, 547—604; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1076.)

Hugo Pribram: Beitrag zur Kenntnis des Schicksals des Cholesterins und der Cholesterinester im tierischen Organismus. (Biochem. Zeitschrift 1906. **1**, 413—424.)

Gärungserscheinungen.

Arthur Harden und **William John Young:** Das alkoholische Ferment des Hefensaftes. (Proc. Roy. Soc. London **77**, [Ser. B.] 405—420.) — Im Verlauf einiger Versuche über die Wirkung verschiedener Proteide auf die fermentative Aktivität des Hefensaftes wurde von den Verff. beobachtet, daß die alkoholische Gärung der Glykose durch Zusatz von gekochtem und filtriertem (frischem oder autolysiertem) Hefensaft bedeutend erhöht wird, obwohl diese gekochte Flüssigkeit an sich nicht fähig ist, die Gärung hervorzurufen. In der Regel wird die durch Hefensaft hervorgebrachte Gärwirkung durch Zusatz eines gleichen Volumens gekochten Hefensaftes verdoppelt, während bei weiterem Zusatz auch eine weitere Steigerung der Gärwirkung eintritt. Eine ähnliche Wirkung wird hervorgebracht: 1. durch den bei Zusatz von drei Volumen Alkohol zu gekochtem Hefensaft erhaltenen Niederschlag, 2. durch die Flüssigkeit, welche durch Autoplasmolyse der Hefe bei längerem Stehen an der Luft gebildet wird und 3. durch die beim Kochen von Buchner's Acetondauerhefe mit Wasser gewonnene Flüssigkeit. Ferner wirkt Acetondauerhefe mit gekochtem Hefensaft in derselben Weise wie Hefensaft. — Durch Dialyse kann aus gekochtem und filtriertem Hefensaft der wirksame Bestandteil entfernt werden, wobei man einen unwirksamen Rückstand erhält. Ungekochter Hefensaft läßt sich durch Dialyse ebenfalls in einen unwirksamen Rückstand und in ein Dialysat teilen, welches, obwohl selbst inaktiv, fähig ist, den Rückstand aktiv zu machen. Dieses Dialysat hat eine ähnliche Wirkung wie gekochter Hefensaft, woraus hervorgeht, daß der aktive Bestandteil in dem ursprünglichen Hefensaft enthalten ist und nicht erst beim Kochen gebildet wird. Die Gärwirkung des Hefensaftes auf Glykose ist hiernach abhängig von der Anwesenheit einer dialysierbaren Substanz, welche durch Hitze nicht zerstört wird. — Um den Verlauf der Gärwirkungen bei Gegenwart und Abwesenheit von gekochtem Hefensaft zu vergleichen, wurde in beiden Fällen die Kohlensäureentwickelung während der ganzen Dauer (48—60 Stunden) der Wirkung bei Gegenwart eines Überschusses von Zucker beobachtet und an Kurven illustriert. Hierbei wurde gefunden, daß die Gegenwart des gekochten Hefensaftes eine anfänglich sehr starke Kohlensäureentwickelung zur Folge hat, die aber bald nachläßt und für einige Stunden eine nahezu konstante Geschwindigkeit annimmt, die annähernd derjenigen gleich ist, welche bei Anwendung des gleichen Volumens Hefensaft und Glykose ohne Zusatz von gekochtem Hefensaft beobachtet wird. Ferner wurde gefunden, daß die Gärung bei Gegenwart von gekochtem Hefensaft längere

Zeit andauert und daß die Mehrentwickelung von Kohlensäure dem zugesetzten Volumen des gekochten Hefensaftes direkt proportional ist. — Weitere Versuche ergaben, daß jedesmal, wenn eine Steigerung der Gärungswirkung und eine merklich schnellere anfängliche Kohlensäureentwickelung eintrat, Phosphorsäure in Form eines löslichen Phosphates in dem gekochten Hefensaft vorhanden war, und ferner, daß durch Zusatz eines löslichen Phosphates zum nicht gekochten Hefensaft die gleiche Wirkung hervorgebracht wurde. Da nun ferner die bei den Versuchen verwendeten gekochten Hefensäfte sämtlich durch Magnesiamischung fällbare Phosphate enthielten, so ist es unzweifelhaft, daß die oben erwähnte Erscheinung auf die Anwesenheit jener Verbindungen zurückzuführen ist. Quantitative Bestimmungen zeigten ferner, daß bei der durch Zusatz von Phosphaten oder gekochtem Hefensaft zum Hefensaft stattfindenden Mehrentwickelung von Kohlensäure, jedem Atom des in Form von Phosphaten vorhandenen Phosphors ein Molekül Kohlensäure entsprach. — Wird die Gärung bei Gegenwart von Phosphaten so lange fortgesetzt, bis die Kohlensäureentwickelung konstant geworden ist, und dann eine neue Menge Phosphat zugesetzt, so tritt zum zweiten Male eine starke Kohlensäureentwickelung ein, die in gleicher Weise wie die erste fortschreitet. Dieser Prozeß läßt sich jedoch nicht beliebig oft wiederholen. Die Grenze, bei welcher die Reaktion nicht mehr eintritt, scheint mit der Natur des Phosphats und der benutzten Hefensaftprobe zu variieren. Die größte Menge Kohlensäure, welche bisher auf diese Weise mit 25 ccm Hefensaft erhalten wurde, betrug 0,45 g (230 ccm) und zwar einmal nach Zusatz von 4 Volumen gekochten Hefensaftes und das zweite Mal nach Zusatz von 50 ccm einer Magnesium-Kaliumphosphatlösung, die, mit Magnesiamixtur gefällt, 1,187 g Magnesiumpyrophosphat ergab. — Worauf die vorstehenden Tatsachen zurückzuführen sind, ob auf die Gegenwart zweier verschiedenen Enzyme oder auf eine gesteigerte Aktivität eines einzelnen Enzyms bleibt noch zu entscheiden. — Die in der ersten Periode nach Zusatz eines Phosphats entwickelte Kohlensäure ist das Produkt einer wirklichen alkoholischen Gärung der Glykose, bei der Alkohol und Kohlensäure in äquivalenten Mengen gebildet werden. Auch Milchsäure und Essigsäure wurden in dem ursprünglichen Hefensaft und in der bei Gegenwart von Phosphat vergorenen Flüssigkeit bestimmt; doch wurde hier nur eine geringe Änderung beobachtet. — Wird die vergorene Flüssigkeit gekocht und filtriert, so findet man in dem Filtrat fast den gesamten Phosphor wieder, aber in einer Form, welche durch Magnesiamixtur nicht gefällt wird. Welche Form hier vorliegt, konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden, doch handelt es sich wahrscheinlich um einen Phosphorsäureester der Glykose. — Ebenso wurde die Frage, ob die Erscheinung der Glykosevergärung durch Hefensaft auf der Anwesenheit von Phosphaten beruht, nicht endgültig entschieden. Es unterliegt indessen keinem Zweifel, daß der Zusatz eines Phosphates eine größere Steigerung der Gesamtwirkung hervorruft als diejenige ist, welche der äquivalenten Menge der in der Anfangsperiode entwickelten Kohlensäure entspricht. Die Größe dieser Steigerung scheint je nach der Beschaffenheit der Hefensaftproben zu variieren, jedoch ist die längere Dauer der Fermentation nicht so groß wie bei Zusatz von gekochtem frischen Hefensaft. Eine Klärung dieser Frage kann nur durch die Feststellung herbeigeführt werden, ob der Zusatz eines Phosphates zu dem vollkommen inaktiven, bei der Dialyse von Hefensaft gewonnenen Rückstand genügt, sein Gärungsvermögen in gleicher Weise wieder herzustellen wie das Dialysat oder gekochter Hefensaft. — Verf. ist mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, doch wurden entscheidende Ergebnisse bisher nicht erhalten.

A. Oelker.

A. J. Brown: Über die Einflüsse, die die Vermehrung der Hefe (Saccharomyces cerevisiae) regeln. (Journ. Chem. Soc. 1905, 87, 1395). — Bereits aus früheren Untersuchungen des Verf.'s über die Wirkung verschiedener Be-

dingungen auf die reproduktiven Funktionen der Hefenzellen (Trans. 1892, **61**, 369; 1894, **65**, 911 und Trans. of the Labor. Club 1890, **3**, 64) schien hervorzugehen, daß das Volumen der Nährflüssigkeit von größerem Einfluß auf die Vermehrung der Zellen ist, als die zur Verfügung stehende Nahrungsmenge. Ferner wurde beobachtet, daß, wenn in gleiche Volumina derselben Nährlösung eine verschiedene Anzahl Zellen ausgesät wurde, die Vermehrung eine gleiche war. Also auch die Größe der Vermehrung schien danach von dem Volumen der Flüssigkeit abhängig zu sein. — Verf. hat nun umfangreiche Versuche ausgeführt, um festzustellen, auf welche Einflüsse dies eigenartige Verhalten der Hefenzellen zurückzuführen sein könnte. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im wesentlichen folgende: Die Vermehrung der Hefenzellen unter anaeroben Bedingungen wird reguliert und beeinflußt von dem ursprünglich, d. h. vor Beginn der Vermehrung zur Verfügung stehenden Sauerstoff. Es erklärt sich hieraus, daß die reproduktiven Funktionen unter den gewöhnlichen Gärungsbedingungen trotz ausreichender Nährmittelzufuhr aufhören müssen, sobald der der Zelle ursprünglich zugeführte Sauerstoff, welcher einen stimulierenden Einfluß auf die Vermehrung ausübt, erschöpft ist. Ebenso erklärt sich hieraus der rapide Abfall in der Geschwindigkeit der Reproduktion, denn der Einfluß des Sauerstoffs ist im Anfang der Reproduktion selbstverständlich am größten. Auch die Beobachtung, daß bei gleichem Volumen, aber verschieden großer Aussaat von Zellen die Größe der Vermehrung sich gleich bleibt, erscheint hiernach nicht merkwürdig, denn die Menge des im Anfang zur Verfügung stehenden Sauerstoffs ist konstant und es ist daher begreiflich, daß auch sein anregender Einfluß konstant ist und daß die Vermehrungskraft der Zellen im ganzen hierdurch reguliert wird, ungeachtet der Anzahl der ausgesäten Zellen. Schließlich ist hiernach auch verständlich, daß überhaupt keine Zellenvermehrung stattfindet, wenn eine größere Menge von Zellen in die Nährflüssigkeit gesät wird, als für die normale Entwickelung des Wachstums zulässig ist, denn unter diesen Umständen steht jeder Zelle nur eine ganz beschränkte Menge Sauerstoff zur Verfügung, die begreiflicherweise nicht ausreicht, die reproduktiven Funktionen der Zelle anzuregen. *A. Oelker.*

P. Mazé: Die Darstellung der Zymase aus tierischen und pflanzlichen Geweben. (Annal. Instit. Pasteur 1904, **18**, 378—381.) — Verf. hat die Versuche Stoklasa's an Erbsen, Erbsenkeimlingen und Rinderlunge nachgeprüft. Er beobachtete bei 30° nach 12—16 Stunden Entwickelung von Gas, das zum größeren Teil aus Wasserstoff, zum geringeren aus Kohlensäure bestand. Die Flüssigkeiten enthielten Alkohol, Milch- und Essigsäure. Diese Gärungsstoffe sind nach Verf. auf die Tätigkeit von Bakterien zurückzuführen. Die Anwesenheit von Zymase in den Geweben sei zwar durch das Entstehen von Alkohol bewiesen, aber es gelinge vorläufig nicht, sie aus den Geweben darzustellen. *A. Spieckermann.*

P. Mazé und **A. Perrier:** Über die Rolle der Bakterien bei der alkoholischen Gärung, die Stoklasa der aus tierischen und pflanzlichen Geweben isolierten Zymase zuschreibt. (Annal. Instit. Pasteur 1904, **18**, 382—384). — Verff. beschreiben vier Bakterienarten, die aus den von Mazé benutzten Preßsäften (vergl. vorstehendes Referat) aus Erbsen und Rinderlunge gezüchtet wurden. Sie vergären Zucker zu Kohlensäure, Wasserstoff, Alkohol und organischen Säuren. *A. Spieckermann.*

M. Delbrück: Der physiolgische Zustand der Zelle und seine Bedeutung für die Technologie der Gärungsgewerbe. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 513—516.) — Der physiologische Zustand der Zelle ist wesentlich durch ihren Gehalt an Enzymen bedingt. Zu den notwendigen Bedingungen des Lebens gehört die Regelung der Enzymarbeit. Überall muß ein bestimmter physiologischer Zustand erstrebt werden, der den physiologischen Funktionen der Organe,

für die Gärungsgewerbe den besonderen technischen Zwecken entspricht. Der physiologische Zustand der Zelle ist ein verschiedener, je nachdem die Tendenz zum Abbau oder zum Aufbau vorwiegt. Welche Tendenz zum Übergewicht gelangt, ist abhängig von der Temperatur, vom Wassergehalt, vom Luftzutritt und von der Erfüllung der für den Organismus gerade notwendigen Bedürfnisse u. s. w. — Verf. geht von der enzymatischen Kraft und dem Eiweißgehalt der Körnerfrüchte aus, behandelt die Kartoffeln und geht zur Hefe über. Es ist notwendig, eine bestimmte Hefenrasse auszuwählen. Diese wird aber auf die Dauer nur dann die gewünschten Eigenschaften behalten, wenn es gelingt, ihr durch passende Behandlung einen gewissen physiologischen Zustand zu geben. Die Mittel der Einwirkung sind hier: Ernährung, Lüftung, mechanische und dynamische Verhältnisse (Bewegung), Aussaatmenge, Festhalten oder Entfernung der Erzeugnisse der Gärung (Kohlensäure und Alkohol), Hinzufügen von Reizstoffen u. s. w. — Die Haupteigenschaft der Hefe, Gärung zu erregen, ist von ihrem Eiweißgehalt abhängig. Geringe Vermehrung gibt eine eiweißreiche Hefe, starke Vermehrung eine eiweißarme. Alles, was die Vermehrung hindert: niedrige Temperatur, Abschluß der Luft, Verhinderung der Bewegung, Gärung unter Kohlensäuredruck, gibt gärkräftige Hefe mit hohem Eiweißgehalt; umgekehrt gibt geringe Aussaat, starke Lüftung, Bewegung, Entfernen der Kohlensäure eine große Hefenernte von geringem Eiweißgehalt und geringer Gärkraft. Will man mit starker Vermehrung hohe Gärkraft verbinden, so ist es notwendig, der Nährlösung eine Zugabe an leicht verdaulichem Eiweiß zu geben. Das Eiweiß der Hefe muß in Zymase umgewandelt werden. Der Preßsaft besitzt nur dann eine hohe Gärkraft, wenn er aus einer eiweißreichen Hefe stammt. Durch geeignete Behandlung kann der Zymasevorrat einer Hefe erheblich geändert werden. In kalt gelagerten Hefen wächst der Zymasevorrat, in warm gelagerten fällt er. Jede Hefenrasse verlangt eine bestimmte Lagertemperatur, welche nicht überschritten werden darf, falls die Gärkraft erhalten bleiben soll. Die Kalthefen (untergärigen) sind äußerst empfindlich; die warmen Hefen (obergärige) ertragen ohne Schaden etwas höhere Temperaturen. Das Abnehmen der Gärkraft ist zugleich verbunden mit einer Entwickelung der peptatischen Kräfte in der Hefe, die zunächst ein Weichwerden veranlassen und alsbald zur völligen Auflösung der Hefe führen. Zymase und Peptase sind gewissermassen Antipoden. Aber auch die Peptase gehört zu den in ihren Wirkungen umkehrbaren Enzymen: sie baut auf und baut ab, je nach der Einwirkung und je nach dem physiologischen Zustande. Eine unpassende Behandlung der Hefe bringt die Peptase zum Übergewicht, auch das Protoplasma verfällt der Selbstauflösung und die Peptase, welche für die Bereitung der Nährstoffe der Hefe und den Eiweißaufbau unentbehrlich ist, wird unter diesen Umständen zum Todesenzym. — Die Zymase ist nicht nur ein Atmungsenzym, sondern ein Kampfenzym. Die Reizwirkung, welche auf die Hefe ausgeübt wird und welche die Hervorbringung von Zymase zur Folge hat, besitzt die Bedeutung, daß sich die Hefe in Verteidigungszustand setzt. Aber auch die Peptase gehört zu den Kampfenzymen, sie ist das totbringende Enzym, indem es die gegnerischen Organismen unmittelbar angreift und sie durch Auflösung vom Leben zum Tode befördert. So sind auch die Beobachtungen über die Koagulation aufzufassen, die den Gegner durch Umhüllung zur Ruhe verdammt. — Verf. berichtet zum Schluß noch über Versuche von Lange, welche ergeben hatten, daß Getreideschrot oder -mehl, aber auch wässerige Auszüge aus ihnen eine so starke Giftwirkung auf Hefe hervorbringen, daß in kürzester Frist, im Verlaufe von Minuten, bis 90 % der lebenden Zellen getötet werden. Die obergärigen Brennereihefen sind widerstandsfähig, geringer die obergärigen Brauereihefen; die empfindlichsten sind die Heferassen der untergärigen Brauereien. Wahrscheinlich üben diese Wirkung bestimmte Eiweißkörper aus. Mais und Hafer besitzen die Giftwirkung nicht; stärker schon Weizen und am stärksten der Roggen und die Gerste. Durch Mälzen wird die Giftwirkung verringert oder aufgehoben.

H. Will.

P. Lindner und **F. Stockhausen:** Die Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodukte der Bierhefe durch verschiedene Hefenrassen und Pilze. II. Mitteilung. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 519—523.) — Zunächst wurden einige obergärige Brennerei-, Brauerei- und Preßhefen, ferner einige untergärige Bierhefen und wilde Hefen auf ihre Assimilationsfähigkeit geprüft. Nur Tyrosin, Leucin, Adenin, Asparagin, Asparaginsäure und Ammonsulfat wurden kräftig assimiliert, während alle anderen Stickstoffverbindungen versagten. Auffällig ist der Unterschied zwischen den einzelnen Gruppen, deren Glieder untereinander große Übereinstimmung aufweisen. Sehr wählerisch in Bezug auf ihre Stickstoffnahrung sind die obergärigen Hefen, dann folgen die untergärigen. Zwei Tabellen zeigen die Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodukte der Bierhefe durch eine größere Anzahl von Brennereihefen. Die Preßhefen und Brennereihefen reihen sich im wesentlichen den entsprechenden gleichen Hefenarten an. Von den obergärigen Bierhefen war wieder Rasse No. 2 nur auf der Leucinplatte angegangen. Etwas abweichend verhalten sich einige Spezialbierhefen. Dies kommt namentlich auf der Ammonsulfatplatte durch starkes bezw. sehr starkes Wachstum zum Ausdruck. Die beiden Varietäten von Sacch. turbidans (obergärig und untergärig) zeigten auch nach mehrmaliger Überimpfung auf Würze-Agar und nach 6 Monaten in Würze das gleiche typische Gärungsbild von ober- und untergärigen Hefen. Das Verhalten beider Hefen gegen die Stoffe der Bierhefenautolyse war dasselbe, nur daß die obergärige Form auf den Platten im allgemeinen etwas stärkeres Wachstum zeigte als die untergärige. Von den Kahmhefen wird fast alles aufgenommen, besonders kräftig Asparagin, ungleich weniger dagegen Asparaginsäure. Bemerkenswert ist das Gedeihen auf den Nährböden, welche von den bisher untersuchten Hefen verschmäht wurden, z. B. Hypoxanthin, Histidin, Cholin u. a., vor allem auch auf Salpeter. *H. Will.*

T. Gromow: Einfluß einer starken Zuckerkonzentration auf die Arbeit der Endotryptase in den abgetöteten Hefenzellen. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **48**, 87—91.) — Diese Untersuchung schließt sich unmittelbar an eine frühere Arbeit des Verf.'s an (Z. 1905, **9**, 616), in der er zeigte, daß, je größer die Saccharosekonzentration ist, um so stärker auch die durch sie bedingte Hemmung der Selbstverdauung der Eiweißstoffe wird. In der vorliegenden Arbeit hat Verf. das Zymin zu 60, 80, 100%-igen Saccharoselösungen und zu einer 60%-igen Glykoselösung gesetzt; diese Versuche wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen und dauerten fünf Tage. Ferner wurde der Einfluß der Temperatur und der Versuchsdauer auf die Endotryptasearbeit in einer 100%-igen Saccharoselösung sowie die Einwirkung des weinsauren Ammoniaks in einer 80%-igen und des Kalisalpeters (1%-ig) in einer 100%-igen Saccharoselösung auf die Arbeit der Endotryptase festgestellt. Fast in allen Versuchen konnte entweder ein völliges Aufhören der Selbstverdauung der Eiweißstoffe oder sogar eine Eiweißbildung festgestellt werden. Wenn auch diese Eiweißbildung sehr gering war, so weist sie doch auf die Möglichkeit einer fermentativen Eiweißsynthese hin. *Max Müller.*

P. Lindner: Über einige neuere biologische Methoden im Dienste des Gärungsgewerbes. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 561—565.) — Verf. hielt auf dem Kongreß der Vertreter der angewandten Botanik einen Vortrag über die von ihm in den Dienst des Gärungsgewerbes eingeführten Methoden. Er legt das Hauptgewicht darauf, ein ungefähres Bild davon zu geben, welche Umstände und Bedürfnisse zu der Auffindung der verschiedenen Methoden geführt haben und wie er versucht hat, diese für Unterrichtszwecke sowie für die praktische Betriebskontrolle und die Laboratoriumsanalyse zu verwerten. Er behandelt zunächst die Luftanalyse, bei welcher in sterilisierten Standcylindern die Keime aufgefangen und in diesen auf ausgerollter Gelatine zur Entwickelung gebracht werden. Nach dem Eintrocknen stellt

ein solches Gefäß gewissermaßen ein gläsernes Herbarium dar. Für weniger luftliebende Hefen bietet die Kultur in Riesenkolonien mehr Vorteile auf unterscheidende Merkmale. Verf. erörtert sodann, wie er zur sogen. Tropfenkultur gelangt ist. Das Bedürfnis zur Auffindung der Methode war gegeben durch die Abneigung der Praktiker, mit Gelatine zu arbeiten. Dasselbe Prinzip wie bei der Tropfenkultur findet sich in der Tröpfchenkultur wieder, deren Vorteile angeführt werden. Die Methode eignet sich zur biologischen Analyse. Die Bilder der Tröpfchenkultur lassen sich gut photographieren. Für die mikrophotographische Aufnahme kommt besonders die Adhäsionskultur in Betracht. Sie bietet außerdem die Möglichkeit, ganz sporadisch auftretende Keime ohne Mühe von den anderen abzusondern. Das Gegenstück zur Adhäsionskultur inbezug auf Lufteinfluß ist das sogen. Vaselineinschlußpräparat. Das Präparat ist vor dem Luftzutritt geschützt. Da das Vaselineinschlußpräparat wie die Tröpfchenkultur eine gute Beobachtung von Keimungsbildern gestatten, lassen sie sich in allen den Fällen nutzbar machen, wo das Keimungsbild analytischen, diagnostischen Wert besitzt. Die Gärmethode im hohlgeschliffenen Objektträger, die Kleingärmethode, wie sie Lafar bezeichnet, bringt eine rasche Entscheidung über das Verhalten der Organismen gegenüber den Zuckerarten. Verf. bespricht seine Versuche über die Assimilierbarkeit der Stoffwechselprodukte der Bierhefe, die Tuschpinselkulturen, welche das Anlegen mehrerer Platten zur Erreichung der richtigen Verdünnung entbehrlich macht, seine Gärversuche bei Abschluß von Luft und die Methode zum Nachweis des Eiweißgehaltes der Braugerste mittels der Pappenheim'schen Triacidlösung. *H. Will.*

F. Schönfeld und **W. Rommel:** Die Hefenrassen D und K der Versuchs- und Lehrbrauerei in Berlin. (Wochenschr. Brauerei 1906, **26**, 523 bis 527, 549—552, 565—568 u. 577—580.) — Die beiden untergärigen Hefenrassen, welche dem Typus Frohberg angehören, zeigen neben deutlichen Verschiedenheiten zahlreiche Übereinstimmungen in ihrem morphologischen Verhalten, dagegen weitgehende Unterschiede sowohl im physiologischen Verhalten als auch in ihrem Verhalten im Brauereibetriebe. Die Hefe D besitzt durchschnittlich mehr längere, fast wurstförmige Zellen. Hefe D neigt mehr zur Sporenbildung als Hefe K. Beide Hefen unterscheiden sich wesentlich sowohl in ihrem Wachstum, in der Tröpfchenkultur, wie im Einschlußpräparat, und zwar tritt hier in beiden Fällen die Neigung der Hefe D zur Hervorbringung langer Zellen besonders stark hervor. Sproßverbände werden von der Hefe K schneller und in größerer Zahl gebildet wie von Hefe D. In den Riesenkolonien und in Impfstrichen auf verschiedenen festen Nährböden fallen besonders die Unterschiede auf, welche sich beim Wachsen auf Nährböden mit Bierzusatz, auf Biergelatine allein und Biergelatine mit Rohrzucker ergeben. Während Hefe D auf diesen Nährböden im allgemeinen Kulturen mit glatter Oberfläche entstehen läßt, zeigen die Kulturen von Hefe K eine runzelige, einem Fadengewirr ähnliche Oberfläche. Bei Verwendung von flüssigen Nährböden ist anscheinend die Bierwürze am meisten zur Hervorbringung von Unterschieden in Zellform und Zellinhalt geeignet, wenigstens tritt bei ganz jungen Bottichbieren die Tatsache, daß Hefe D besonders viele langgestreckte Zellen mit im Vergleich zu Hefe K geringerer Differenzierung des Zellinnern besitzt, besonders deutlich hervor. — Der Eiweißgehalt ist bei Hefe K durchweg höher als bei Hefe D, das gleiche ist beim Aschen- und Phosphorsäuregehalt der Fall. Hefe D scheint mehr als Hefe K zur Bildung von Glykogen hinzuneigen. Die Hefe K besitzt ein höheres spezifisches Gewicht als D. Im Glascylinder mit Wasser geschüttelt, setzt sich Hefe K infolge ihres höheren spezifischen Gewichtes schneller ab wie Hefe D. Der Wassergehalt der gepreßten Hefe ist gleich und beträgt wenig über 70 %. — Hefe K ist weniger lagerfest wie Hefe D, sowohl bei kalten Temperaturen als bei wärmeren. Die Selbstverdauung tritt bei wärmerer Temperatur bei K erheblich viel schneller ein als bei D. — Die Hefe K besitzt eine

bedeutend höhere Triebkraft wie Hefe D; ebenso die Geläger-Hefe K. Die Triebkraft der Gelägerhefen beträgt nur etwa 1/5—1/3 der Triebkraft der Bottichhefen. Bei beiden Hefen wird die größte Triebkraft bei 35° entwickelt. Mit steigender Temperatur von 30° C wird die Gärfähigkeit der Hefe K in viel stärkerem Maße geschwächt als D. — Die Kahmhautgeneration von Hefe K ist imstande, mehr Kohlenhydrate zu vergären, wie die Bodensatzhefe, ein Unterschied, der bei Hefe K sehr unbedeutend ist. — Im Brauereibetrieb zeigen die Hefen in ihrem Verhalten sehr charakteristische Verschiedenheiten: Hefe K vergärt im Bottich um etwa 10% höher wie D, auch gärt Hefe K schnell an und gibt etwas hellere Bierfarbe. Auf die Farbe und den Geschmack des Bieres üben sie einen verschiedenen Einfluß aus. Die Endvergärung ist bei beiden Hefen die gleiche. *H. Will.*

Die Nutzbarmachung von Abfallhefen. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 614 bis 615.)

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

Urbain: Verseifung von Ölen durch Fermente. (Les corps gras 1906, **32**, 291—293, 306 u. 325—326.) — Nach Verf. hat zuerst Pelouze 1850 beim Zerreiben ölhaltiger Samen mit Wasser ein allmähliches Sauerwerden der Mischung beobachtet. Mit dieser Frage beschäftigten sich dann Muntz, Fleury, Maillot, Green, Siegmund und vor allem Connstein, Hoyer und Wartenberg. Verf. geht dann auf die Arbeiten von Nicloux und seine eigenen über das Cytoplasma ein und weist darauf hin, daß Connstein und Nicloux sich behufs der technischen Ausbeutung ihrer Entdeckungen und behufs Anwendung des fermentativen Fettspaltungsverfahrens vereinigt haben. *W. Roth.*

M. Tsujimoto: Eine neue ungesättigte Fettsäure im Japanischen Sardinenöl. (Journ. Coll. Eng. Univ. of Tokio 1906, 1—9; Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1906, **13**, 279.) — Drei vom Verf. untersuchte, nachweislich unverfälschte Ölproben von Clupanodon melanosticta waren von grünlich- bis rötlichbrauner Farbe und fischigem Geruch und Geschmack; sie schieden beim Stehen in der Kälte große Mengen von Stearin aus. Unverseifbare Bestandteile waren nicht vorhanden. Die Öle gaben folgende Konstanten:

Öl von	Spezifisches Gewicht bei 15°	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl (Wijs)	Refraktionsindex bei 20°	Schmelzpunkt der Fettsäuren °C
Chita . .	0,9347	1,32	195,76	180,70	1,4808	35,4
Choso . .	0,9318	8,22	196,16	180,57	1,4802	36,2
Hakodaté .	0,9316	5,15	194,81	187,27	1,4807	35,8

Die gemischten Fettsäuren der drei Proben gaben in ätherischer Lösung mit einem Überschuß von Brom behandelt, 47,09, 44,24 bezw. 44,88% eines weißen unlöslichen Produktes, das sich bei 200° schwärzte und vor dem Schmelzen zersetzte. Die Produkte enthielten 69,95—70,16% Brom und erwiesen sich als Octobromide von der Formel $C_{18}H_{28}Br_8O_2$, augenscheinlich von einer ungesättigten Säure $C_{18}H_{28}O_2$ stammend und zur Serie $C_nH_{2n-8}O_2$ gehörend. Verf. nennt die neue Säure Clupanodonsäure und berechnet, daß sie 13,34—14,20% der Gesamtfettsäure des Japanischen Sardinenöls ausmacht. Durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure isolierte er etwa 25,7% von der theoretischen Menge der freien Fettsäure

die eine gelbe Flüssigkeit von fischigem Geruch darstellte, sich an der Luft oxydierte und in wenigen Tagen einen Firnis bildete. Die Jodzahl war 344,42 (theoretisch 367,73). Die Anwesenheit von Jecorinsäure im Japanischen Sardinenöl ist zu bezweifeln. *C. A. Neufeld.*

M. Tsujimoto: Das Vorkommen der Clupanodonsäure in Herings- und Waltran. (Journ. Coll. Eng. Univ. of Tokio 1906, 11—14; Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. 1906, **13**, 278.) — Zwei Proben Heringstran von Clupea pallasi und eine Probe Waltran von Rhachianectes glauca wurden untersucht. Die Fettsäuren des Heringstrans lieferten 21,7 bezw. 12,68 %, die des Waltrans 27,8 % weiße, in Äther unlösliche Bromide, die vor dem Schmelzen schwarz wurden. Alle drei enthielten 69,23—70,12 % Brom ($C_{18}H_{28}Br_8O_2$ verlangt 69,84 % Brom) und der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff stimmte mit dem des Clupanodonoctobromids überein. Verf. schließt daraus, daß die Clupanodonsäure ein wichtiger Bestandteil dieser Trane sei, wenn auch die Menge (3,82—8,39 % in den gemischten Fettsäuren) geringer ist als im Japanischen Sardinenöl. Die von Bull im Heringstran gefundenen stark ungesättigten Fettsäuren $C_{20}H_{32}O_2$ und $C_{24}H_{40}O_2$ konnten vom Verf. nicht nachgewiesen werden. *C. A. Neufeld.*

A. H. Gill und **A. W. Rowe:** Die analytischen Konstanten von Ochsenklauen-, Talg- und Pferdefußöl. (Soap Gazette and Parfumer 1906, 8, 19; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 54.) — Diese Konstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Bezeichnung	Spezif. Gewicht bei 15° C	Valenta-Probe ° C	Maumené-Probe ° C	Spezif. Temperaturreaktion	Jodzahl [1]	Titertest ° C	Jodzahl der Fettsäuren
Ochsenklauenöl . . .	0,915	70,0	42,2	87,9	72,9	19,0—20,0	68,6
" . . .	0,914	75,0	42,2	87,9	72,9	18,0—19,0	64,6
" . . .	0,919	51,0	49,5	103,1	67,1	17,0—18,0	67,3
" . . .	0,916	61,5	42,2	87,9	72,1	16,0	69,5
" . . .	0,916	75,5	42,2	87,9	66,0	25,5—26,5	63,6
Gewöhnliche Angaben	0,915	—	48,0	—	70,0	26,0	—
	bei 100° C						
Talgöl	0,794	73,5	35,0	72,9	55,8	35,0—36,0	54,6
"	0,794	71,0	35,0	72,9	56,6	36,5—37,5	57,0
"	0,794	75,7	35,0	72,9	56,7	34,5—35,5	56,6
	bei 15° C						
Gewöhnliche Angaben	0,916	47,0	43,0	—	57,0	39,0	—
Pferdeöle und -fette .	0,919	80,2	46,0	95,8	75,1	32,5—33,5	72,9
" " " .	0,916	54,0	52,1	108,5	82,5 [82,0]	30,0—31,0	72,3
" " " .	0,922	71,0	54,7	114,0	86,3 [83,7]	25,0—26,0	78,7
	bei 100° C						
" " " .	0,798	48,0	54,2	112,9	79,9 [81,8]	30,0—31,0	80,4
" " " .	0,799	61,0	35,5	111,5	78,8 [78,2]	34,0—35,0	82,1

[1]) Die Zahlen in den Klammern [ ] beziehen sich auf klares Öl. *A. Hasterlik.*

Utz: Über die Untersuchung von Wollfett. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1906, **13**, 249—250 u. 275—276.) — Verf. untersuchte 4 Proben von gereinigtem und eine Probe von rohem Wollfett, mit folgenden Ergebnissen:

	Gereinigtes Wollfett	Rohes Wollfett
Spezifisches Gewicht bei 15° . .	0,9322—0,9442	—
Schmelzpunkt	35,5°—37,1°	38,5° C
Erstarrungspunkt	37,5°—40,0°	—
Wasser	0,32—0,51 %	0,56 %
Mineralstoffe	0	0,30 „
Säurezahl	0,28—0,70	10,65
Verseifungszahl	84,24—98,28	146,02
Gesamtfettsäuren	72,88—76,38	105,58
Jodzahl nach Hübl-Waller .	15,32—17,61	23,69
Reichert-Meißl'sche Zahl .	4,68—6,88	5,91
Glycerin	0	0
Refraktion bei 40° C	1,4781—1,4822	1,4786

Den größten Wert wird man bei der Untersuchung von Wollfett auf die Bestimmung von Asche, freier Säure, Verseifungszahl, Gesamtsäurezahl, Glycerin, Refraktion und von unverseifbaren Anteilen legen müssen. Durch Zusatz von Ölen, wie Olivenöl, Sesamöl und dergl. wird die Gesamtsäurezahl erhöht, während sie durch den Zusatz von Vaselin erniedrigt wird. *A. Hasterlik.*

H. Herbig: Zur Untersuchung des Wollfettes. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1906. **31**, 303—304.) — Die Ansicht, daß Wollfett sehr schwer verseifbar sei, bedarf einer Richtigstellung. Verf. hat an mehreren reinen hochmolekularen Fettsäureestern, Cerotinsäurecholesterinester, Cerotinsäurecerylester und Palmitinsäurecholesterinester nachgewiesen, daß wenn man diese in Petroläther löst und mit alkoholischer Lauge nur 5 Minuten erhitzt, die Verseifung eine vollständige ist, daß aber nur Palmitinsäureester schon am Rückfluß völlig mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Lauge verseifbar ist. Andere Ester aus höheren Fettsäuren und höheren einwertigen Alkoholen, wie solche eventuell auch noch für Wollfett in Betracht kommen können, werden sich nicht abweichend von den hier erwähnten 3 Estern verhalten, sodaß der Begriff der Schwerverseifbarkeit für Wollfett, der anscheinend von diesem Aufsteigen der Verseifungszahl mit der Länge der Kochdauer hergeleitet wird, nicht als festgelegt anzusehen ist. Bei früheren Versuchen wurde allerdings bei einzelnen Wollfetten, wenn man diese mit starker Lauge unter Druck oder kalt nach Henriques verseifte ein bemerkbares Ansteigen der Verseifungszahl beobachtet — dies war z. B. der Fall bei Wollfett aus russischer und australischer Wolle —, doch läuft die Verseifung einzelner Fette nur bis zu einem bestimmten Ziele, welches auch bei Verseifung unter Druck und mit starkem Überschuß der Lauge nicht überschritten wird. Die Verseifung nach oben angegebener Weise wird leicht konstante Verseifungszahlen geben, die nach Umständen höher liegen als die bei der Verseifung mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Lauge erhaltenen Werte. *A. Hasterlik.*

H. Thoms und **G. Fendler:** Zur Leinöluntersuchung. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 832.) — Die Mitteilung wendet sich gegen eine Arbeit von Niegemann (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 724) und werden folgende von Niegemann aufgestellte Behauptungen durch ein reiches Versuchsmaterial widerlegt: 1. Nach Niegemann wird in Berührung mit Leinölschlamm der Gehalt eines Leinöles an Unverseifbarem ziemlich beträchtlich erhöht, die Jodzahl des Unverseifbaren dagegen beträchtlich erniedrigt. Diese Ansicht ist unzutreffend. — 2. Es wird auch nicht, wie Niegemann behauptet, durch Autoxydation des Leinöles dessen Gehalt an Unverseifbarem erhöht. — 3. Durch das „Brechen" des Leinöles wird dessen Gehalt an Unverseifbarem, entgegen der Ansicht Niegemann's, nicht wesentlich vermindert. — 4. Der Gehalt des Leinöles an Unverseifbarem beträgt normalerweise nicht mehr als 2 %. Wenn Niegemann teilweise höhere Zahlen gefunden hat, so liegt dies entweder an der bereits

früher dargetanen Unbrauchbarkeit der von Niegemann benutzten Allen-Thomson'schen Methode, oder aber es waren die betreffenden Öle nicht rein. — 5. Die Unterschiede in der Jodzahl des Unverseifbaren sind bei den verschiedenen Leinölen bei weitem nicht so groß, wie Niegemann gefunden hat. Die von den Verff. vorgeschlagene Bestimmung der Jodzahl des Unverseifbaren bleibt ein ausschlaggebender Faktor für den Nachweis kleiner Mengen Mineralöl im Leinöl. Wesentlich erniedrigt wird die Jodzahl des Unverseifbaren unter normalen Verhältnissen auch dann nicht, wenn das Leinöl monatelang in kleinen Mengen unter Luftzutritt im Dunkeln aufbewahrt wird; eine merkbare, für den Nachweis von Mineralöl jedoch noch nicht in Betracht kommende Erniedrigung tritt bei der Aufbewahrung unter Luft- und Lichtzutritt ein. Erst wenn das Leinöl zu Firnis eingetrocknet ist, wird die Jodzahl des Unverseifbaren wesentlich erniedrigt. — 6. Konsistenz und Löslichkeit des Unverseifbaren in warmem 90 %-igem Alkohol waren auch bei den in dieser Arbeit niedergelegten Versuchen stets derart, wie es früher von den Verff. für reines Leinöl angegeben wurde. Es behält auch dieser Faktor seinen Wert für den Nachweis von Mineralöl im Leinöl. — 7. Die Ansicht Niegemann's, daß extrahiertes Leinöl weniger unverseifbare Stoffe enthält als gepreßtes, ist unrichtig. *A. Hasterlik.*

A. H. Sabin: Mitteilung über die Oxydation von Leinöl. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 578—579.) — Um die Gewichtszunahme des Leinöls beim Behandeln mit Luft festzustellen, wurden sechs gewogene Glaskolben zu etwa 600 ccm teilweise mit Leinöl gefüllt und mit einander verbunden. Dann wurde Luft, die getrocknet und von der Kohlensäure befreit war, durchgeleitet. Es ergab sich, daß die Gewichtszunahme in den einzelnen Kolben ganz verschieden war; sie bewegte sich zwischen 10,1 und 25,5 %. Die Ursache dieser Verschiedenheit wurde nicht aufgeklärt. *C. A. Neufeld.*

E. Heß: Benzinknochenfett in der Seifenfabrikation. (Seifensieder-Ztg. 1905, **32**, 1017; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 37—38.)

Ch. Coffignier: Einwirkung der Phenole und des Naphthalins auf die Kopale. (Bull. Soc. Chim. Paris 1906, [3] **35**, 762—767; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1262.)

Patente.

Naßextraktion, G. m. b. H. in Berlin: Verfahren zum Extrahieren von Fett und Wachs aus feuchten Stoffen. DRP. 179449 vom 3. Januar 1902. (Patentbl. 1907, **28**, 424.) — Zwecks Extraktion von Fett und Wachs aus feuchten Rohstoffen werden letztere in einem Extraktionsapparate mit den Dämpfen eines der nachstehend genannten, unter 100° siedenden Lösungsmittel, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Äther, unter Ausschluß von Benzin, behandelt und die Dämpfe des Lösungsmittels in bekannter Weise mit den Wasserdämpfen in einer besonderen Vorlage kondensiert. Das Verfahren zeichnet sich vor den bisher üblichen bekannten Verfahren dadurch aus, daß das Material vor der Extraktion weder zerkleinert noch getrocknet zu werden braucht. Durch die Vermeidung des Trocknens wird insbesondere verhindert, daß die fett- und wachsartigen Substanzen verharzen oder in anderer Weise durch das längere Verweilen an der Luft bei höherer Temperatur zersetzt oder so verändert werden, daß sie sich durch die Lösungsmittel nicht mehr in gewinnbringender Weise extrahieren lassen.

Gustav Blaß und Sohn in Caternberg, Rhld.: Verfahren zum Festmachen von flüssigen Fetten, Teeren und dergl. oder zur Erhöhung der Konsistenz fester Fette, Harze, Seifen und dergl. DRP. 174249 vom 15. März 1905 (Patentbl. 1906, **27**, 2240.) — Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine aus den festen Bestandteilen des Rohanthracens (auch Anthracenrückstände genannt) oder aus gereinigtem Anthracen, sowie dessen höher als Naphtalin siedenden Homologen, roh oder gereinigt, bestehende Masse dem Öl, Fett, Harz u.s.w. oder deren Gemischen einverleibt wird. Durch die Benutzung des Rohanthracens u.s.w. als Trägers für die in Frage kommenden Stoffe, werden, da der Schmelzpunkt jener Körper erst bei etwa 135° C liegt, derart feste Körper erzielt, daß z. B. nach dem vorliegenden Verfahren hergestellte Schmierkörper selbst bei schweren und leicht warm laufenden Zapfen ihre Form beibehalten und sich äußerst sparsam abnutzen.

Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M.: Verfahren zur Gewinnung von in verdünnten Alkalilaugen leicht löslichen harzartigen Produkten aus Harzölen. D.R.P. 175633 vom 21. März 1905; Zusatz zum Patente 163446 vom 18. Juni 1903. (Patentbl. 1907. **27**, 2411.) — In ähnlicher Weise wie im Hauptpatent für Buchenholzteer und in dem ersten Zusatzpatent 171379 für Birkenholzteer angegeben, liefern auch die Harzöle einschließlich der beim Schmelzen fossiler Harze entstehenden öligen Destillate, wie z. B. Kopalöle, insbesondere die schweren Harzöle, in verdünnten Alkalilaugen leicht lösliche Produkte, wenn man sie bei Temperaturen über 100° mit einem kräftigen Strom von Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft behandelt. Die Produkte sind ihrer hellen Farbe und harzartigen Beschaffenheit wegen noch weit größerer Verwendung fähig als die des Haupt- und ersten Zusatzpatentes. Außerdem destillieren bei dieser Behandlungsweise leicht kondensierbare, wässerige und ölartige Körper in größerer Menge über, von denen besonders die öligen für die verschiedensten Zwecke, z. B. für medizinische und technische, sowie als Ersatmittel für Terpentinöl Verwendung finden können. *A. Oelker.*

Geheimmittel, Spezialitäten etc.

A. Juckenack und **K. Griebel:** Auszug aus den Ergebnissen der Untersuchung von Heilmitteln, Geheimmitteln und kosmetischen Mitteln. (Ber. Deutsch. pharm. Gesellsch. 1907, **17**, 275—285.) — **Dr. James W. Kidd, Fort, Indiania** Heilmittel zum inneren Gebrauch, Tabletten verschiedener Form und Farbe; Salbe gegen Psoriasis besteht aus Lanolin und Eucalyptol. — **Oxien Tablett Pills** bestehen aus Milch- und Rohrzucker, Maisstärke, Sassafras- und Wintergreenöl und Bitterstoff. — **Kutnow's improved effervescent Carlsbad Powder:** Weinsäure 43,6, Kohlensäure 14,27, Schwefelsäure 4,27, Natriumoxyd 20,93, Kaliumoxyd 8,89, Chlor 1,82 %. — **Pesottapillen** bestanden aus Kaliseife und Süßholzpulver. — **Verdauungspulver von Reichel** enthielt Weizenmehl, Milchzucker und Pepsin. — **Leisner's Verdauungstabletten** enthalten Faulbaumrinde und Extr. Cascarae sagrad. **Orffin** von Baumann-Orff: Sennesblätter, Anissamen, Süßholz-, Kalmus- und Ingwerwurzel, Wollblumen und Leguminosenmehl. — **Polypec** von E. Weidmann ist Herb. polygon, avicular. — **Fumariatee** von F. Miesterfeld ist Herb. fumariae. — **Grundmann's Vulneral-Blutreinigungstee:** Anis, Fenchel, Süßholz, Queckenwurzel, Sennesblätter und Herb. viol. tricolor. — **Kräutertee** von Friedrich Glücks: Kraut von Tanacetum vulg. — **C. H. Nell's Kräuter-Gesundheitstee:** Fol. farfarae, Fol. sennae, Flor. lavandul., Flor. melilot., Flor. millefol., Flor. sambuci., Herb. majoran., Herb. matrisylv., Herb. menth. pip., Herb. yeronic., Lign. sassafras und Rad. liquirit. — **Fritz Westphal's Kräutertee:** Lichen. island., Carragheen., Lichen pulmonar., Rad. liquirit., Malz, Anis, Herb. absinth, Herb. asperul., Fruct. juniper., Cort. quercus, Rad. consolid., Rhiz. zingiber., Lign. sassafras. — **Pascoe's Verdauungstee:** Flor. Malv., Flor. Sambuci, Fol. sennae, Fol. menth. pip. und Rad. liquirit. — **Weber's Sträuchertee:** Genista tinctoria. — **H. Jahn's wirlich verbesserter Harzer Gebirgstee:** Sennesblätter, Schafgarbe, Lavendelblüten, Ringelblumen, Eibischwurzel, Huflattich, Flieder, Süßholz, Koriander. — **Frau Prof. Mathilde Schmidt's Kräutertee:** Bacc. iuniper., Flor. stoechad., Rad. sarsaparill., Flor. lamii., Fol. menth. pip., Cort. frangul, Flor. arnic., Fruct. foenicul., Herb. equiset. — **Scheuertee:** Blätter von Pseumus boldus molina. — **Magnetisierte Rhabarberpillen** von Karl Pohl in Berlin sind im wesentlichen aus Rhabarberextrakt, Jalapenpulver und Jalapenharz hergestellt. — **Gloria laxative Pills** von John A. Smith in London enthalten Extr. cascar. sagrad., Mais- und Weizenstärke. — **Valeriana-Essenz** von Apotheker Arend ist ein alkoholisches Destillat von Baldrianwurzel und Pfefferminz. — **Lungenheil** von A. Kleimann in Leipzig war eine Lösung von etwas Weinsäure und aromatischen Pflanzenstoffen in Teer. — **Schnee's Pulmonin:** Eine mit Zucker und Glycerin versetzte Emulsion von Olivenöl und Eigelb. — **Asthmamittel** von Prof. Max Dana in London: Gemisch aus Kalisalpeter, Zucker, Teeblättern, Stechapfelblättern und Lobelienkraut. — **Creme Ekzemin** von Frau Katharina Kotzel in Berlin besteht

aus mit Alkanna gefärbtem Fett, Öl und Schwefel. — **Henning'sche Salbe**; die wirksamen Bestandteile waren Bleipflaster und Zinkoxyd. — **Heilsalbe Henriette** ähnelt dem Unguent. basilicum. — **Sibiriasalbe** von Karl Baumbach in Berlin ist eine Mischung aus Wachs, Leinöl, Jodoform und Wismutnitrat. — **Samaritan** von Karl Luthe in Berlin ist eine Mischung aus Chloroform und Mixt. oleos. balsamic. — **Elero**, Mittel gegen Rheumatismus, besteht aus Salmiakgeist, Kampferspiritus, Seifenspiritus, Terpentinöl und Bilsenkrautöl. — **Sommerlatte's Gichtsalbe**: Gemisch aus Schweinefett, Chromisulfat, Kochsalz und Schwefelsäure. — **Relitz' Mittel gegen Blutschwamm**: Anreibung von Ton und Schwefelsäure. — **Lymphol** von Dr. W. S. Rice in London: Alkoholische Lösung von ätherischen Ölen, besonders Pfefferminzöl und anscheinend Ratanhiatinktur. — **Fricol**, Einreibung für Pferde: Wässerig- ammoniakalische Lösung von Cuprum aluminat. — **Melville's Ossoline** gegen Splint bei Pferden ist eine alkoholhaltige Lösung von 23,34 % (!) Quecksilberchlorid mit geringen Mengen eines Pflanzenauszuges. — **Nervola-Tee** von Laubenda in Vohburg a. D.: Arnika, Pfefferminze, Baldrian,Rhabarber, Angelica, Faulbaum- und Chinarinde. — **Gloria Tonic** von John A. Smith in London: Tabletten aus Jodkalium, Guayakharz, Süßholzsaft, Süßholzwurzel, Maisstärke, Kieselgur und Nelkenöl. — **Indisches Kraftpulver Rooton** von A. Drucker & Co. in Berlin besteht aus Mais-, Hafer- und Leguminosenmehl und Arrowroot. — **Kristeller's Kraftpulver**: Gerstenmehl und Natriumbikarbonat. — **Busentee** von Fr. Glücks in Berlin ist Herb trifol. arvens. — **Kalloform** von Dr. Graefe ist mit Kochsalz versetztes Bohnenmehl. — **Grundmann's Entfettungstee**: Rad. liquirit, Rhiz. gramin., Flor. malv., Fol. senn., Herb. viol., Rad. rhei., Anis, Fenchel, Feigen. — **Gracilin**, Grundmann's Entfettungstee No. III enthält außerdem Manna. — **Sieger's Kreuznacher Tabletten** bestanden aus Seignettesalz, Mais- und Cerealienstärke, Süßholz und Sennesblätterpulver. — **Aphrodisium ideale** von Eugen Bombelon in Bergen: Tabletten aus Rohrzucker, Weizenstärke und Yohimberinde. — **Max Bellmann's Schutzkörper**: Pastillen aus Borsäure 42, Rohrzucker 43 %, Chinin, geringen Mengen einer organischen Aluminiumverbindung und rotem Farbstoff. — **Eckstein's Nerventöter**: Paste aus eisenhaltigem Ton, Arsentrioxyd und Phenol. — **Thé diuretique Uten**: Pfefferminze, Flieder, Bittersüß, Süßholz und Queckenwurzel. — **Berliner-Universal-Frauentee** von Prof. Dr. Martin: Faulbaum, Queckenwurzel, Schafgarbe, Sennesblätter und Waldmeister. — **Rink'sches Kinderpulver**: Zinnober, Kalomel, Zucker, Calcium- und Magnesiumcarbonat, Mandeln und Rhabarber. — **Hensel's Hämatineisen** besteht im wesentlichen aus Eisenoxyd und Calciumcarbonat. — **J. Hensel's Nervensalz**: Gemisch von primärem und sekundärem Ammoniumphosphat. — **Dralle's antiseptisches Birkenwasser**: Lösung von Borsäure in einem alkoholischen Pflanzenauszug. — **Prokrinin**, Haarbalsam von H. Noffke in Berlin: Alkohol, Wasser, Chinaalkaloide, Weinsäure, Glycerin, Menthol, und Auszug aus Tolu- und Perubalsam. — **Haarwurzelnahrung** von Dr. Fischer in Berlin: Kopfwaschpulver, eine mit Vanillin parfümierte Mischung von Borax und Natriumbicarbonat; in der Flüssigkeit: Perubalsam, Salicylsäure, Chloralhydrat und Chinaextrakt. — **Haarfärbekamm** enthält zwischen den Zähnen eine Mischung von Fett und Kaliumpermanganat. — **Crinicol**: Lösung von Schwefelkalium und ammoniakalischer Silberlösung. — **Dr. Jefferson's Haarregenerator** von Friseur Hustedt in Stendal: Rosenwasser, Glycerin, Schwefelmilch und 1,07 % Bleinitrat. — **Haarfarbe Dido** von Kopp & Joseph in Berlin: Lösung von Paraphenylendiamin und solche von Kaliumchlorat und Wasserstoffsuperoxyd. — **Professor Paul Lind's Flüssigkeit für das Haar**: Rosenwasser, Glycerin, Bleiacetat, Bleisulfat, Schwefelmilch und roter Teerfarbstoff. — **Reichert's Haarbalsam**: Kölnisch Wasser, Glycerin, Schwefelmilch und 2 % Bleiacetat. — **Reichel's Depilator**: Strontiumsulfid und -sulfat, Zinkoxyd und Weizenstärke. — **Nicolicin** von O. Nicolai in Jüchen und Düsseldorf enthielt etwa 2 % Morphin.

C. Mai.

Armin Röhrig: Geheimmittel, Spezialitäten etc. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1906, 46 u. 50—53.) — **Kräutertee Polypec** zeigt die Bestandteile des Knöterichs. — **Silvatee** ist Eichenrinde. — **Zucker's Patent-Medizinalseife** enthielt 43 % Asche, darin 36 % Calciumcarbonat, 37,8 % Fettsäure und Teerfarbstoff. — **Direktor Harder's Salbe** für Harnleidende besteht aus Schweinefett mit wenig Kreosot. — **Antipositin** zur Entfettungskur besteht aus Kochsalz 10, Natrimbicarbonat 60, Citronensäure 30 %. — **Phönixtabletten** enthalten Bibergeil neben Zucker und Schokolade. — **Antispermin** zur Verhütung der Konzeption besteht aus Kaliumpermanganat 54 und Natriumalkoholat 46 %. — **Salit**, Einreibungsmittel gegen Gicht, besteht aus 1 Teil Olivenöl und 2 Teilen Salicylsäureborneolester. — **Lymphol** ist Pfefferminzöl mit einem Auszug von spanischem Pfeffer. — **Tannola-Zehrpulver** gegen Fettleibigkeit besteht aus Kurellas Brustpulver 66, Kochsalz 6, Glaubersalz 28 %. — **Orientalisches Kraftpulver** ist Bohnenmehl mit etwa 3 % Rohrzucker. — **Orientalische Pillen** gegen Magerkeit enthalten je 0,00116 g Arsentrioxyd. — **Dr. Nauenburg's Nervenbalsam** ist eine 10 %-ige Lösung ätherischer Öle (Lavendel-, Citronen-, Zimtöl, Cineol) in Alkohol. — **Fulgural** gegen Unreinigkeiten des Blutes, Fettsucht u. s. w. ist ein alkoholischer Pflanzenauszug mit 11,2 % Bittersalz. — **Dr. Wendland's Hydropen** gegen Wassersucht besteht aus 45 Teilen Kräuterpulver und 55 Teilen eines Gemisches aus Natriumbicarbonat, Glaubersalz, Thermalsalz und etwa 4 % Gips. — **Potentol** gegen sexuelle Neurasthenie, Pillen aus Lecithin, Roborateiweiß und Yohimbin. — **Pohl's Herkules-Nähr-Kraft-Dessert** ist gewöhnlicher Zwieback, der etwa 2—4 % Somatose oder Tropon enthält. — **Samaritan**, Einreibung gegen gichtische Schmerzen, 12 %-ige Lösung von Zimt-, Nelken- und Bergamottöl in Chloroform. — **Jerusalemitischer Balsam**, alkoholische Lösung von Harzen, Benzoë, Olibanum, Perubalsam mit etwas Kamillenöl. — **Zuckerfeind** gegen Diabetes besteht aus Terpentinöl und einer Abkochung von Heidelbeerblättern. — **St. Jakobs-Balsam** von Apotheker Trautmann: Wundsalbe aus Vaseline und Schweinefett mit 11,4 % Zinkoxyd und 2,9 % Phenol. — **Gloria-Tonic-Tabletten**, Pillen mit 11,6 % Jodkalium und 4,5 % Glaubersalz. — **Vixol**, Inhalationsapparat gegen Asthma; die beigegebene Flüssigkeit ist ein aromatischer alkoholischer Kräuterauszug mit 3,9 % Salpeter und Atropin in Form von Tollkirschentinktur. — **Augenwohl** ist eine mit Geraniumöl parfümierte und mit Teerfarbe gefärbte wässerige Lösung von Kochsalz und Borsäure. — **Argentin**, zum Versilbern von Metallgegenständen ist eine wässerige Lösung von 0,916 % Chlorsilber und 7,88 % Seignettesalz. *C. Mai.*

W. Lenz und **R. Lucius**: Geheimmittel, Spezialitäten etc. (Apoth.-Ztg. 1907, **22**, 344, 395—396 und 421—422. — **Lamma-Pulver.** Das von der St. Thomas-Apotheke in Berlin hergestellte Lamma-Pulver ist im wesentlichen ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen Natrium- und Ammoniumbromid. (S. 344).

Parisol. Das von der chemischen Fabrik Bense Eicke in Einbeck hergestellte Desinfektionsmittel Parisol, eine hellgelbe Flüssigkeit, ist eine alkoholhaltige Kaliseifenlösung, die etwa 10 % Formaldehyd, ferner Phenol, Menthol und Kohlenwasserstoffe enthält. (S. 395—396).

Lumbagin. Das von der Amtsapotheke von Dr. G. Spies in Montabaur hergestellte „Lumbagin Räbiger", eine klare, grüngelbliche Flüssigkeit, ist eine Lösung von 20 g Chininhydrochlorid und 5 g Antipyrin mit Salzsäure und Wasser zu 100 g Flüssigkeit. (S. 421—422.) *C. Mai.*

Schluß der Redaktion am 24. September 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 8. 15. Oktober 1907. 14. Band.

Über den praktischen Wert der Glykogenbestimmung zum Nachweise von Pferdefleisch.

Von

A. Kickton und R. Murdfield.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Die in den letzten Jahren eingetretene Erhöhung der Fleischpreise hat in besonderem Maße das Augenmerk der Nahrungsmittelchemiker auf den Nachweis von Pferdefleisch in Fleischwaren gelenkt.

Die chemischen Methoden zum Nachweise von Pferdefleisch beruhen auf der quantitativen Bestimmung des Glykogengehaltes des Fleisches, sowie auf der Untersuchung des aus dem Fleische bezw. dem Fleische anhaftenden Fettgewebe isolierten Fettes [1]). Die Feststellung der chemischen Konstanten des Fettes liefert jedoch nur in verhältnismäßig seltenen Fällen verwertbare Ergebnisse, da das Pferdefett wegen seiner weichen Konsistenz und gelben Farbe, z. B. bei der Herstellung von Würsten gewöhnlich entfernt und durch Schweinefett ersetzt wird, ferner das bei der Zubereitung von Fleisch in der Küche verwendete Speisefett in das Fleisch eindringt und die Konstanten des aus dem Fleische isolierten Fettes beeinflußt.

Für die quantitative Bestimmung des Glykogens sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden und zur Anwendung gelangt. Während nach den Methoden von Brücke-Külz, Pflüger-Nerking und Pflüger im wesentlichen das Glykogen aus dem Fleisch gelöst, der mitgelöste Anteil der Eiweißstoffe durch Fällung entfernt und im Filtrat der Glykogengehalt festgestellt wird, hat Mayrhofer [2]) umgekehrt die Eiweißstoffe des Fleisches mittels alkoholischer Kalilauge gelöst und das ungelöst bleibende Glykogen gereinigt und bestimmt.

Das Glykogen wird nach diesen Verfahren entweder direkt zur Wägung gebracht, oder seine Lösung wird verzuckert und der entstandene Zucker gewichtsanalytisch oder polarimetrisch bestimmt und aus den erhaltenen Werten das Glykogen berechnet.

Das Mayrhofer'sche Verfahren erscheint als das am einfachsten auszuführende und gibt nach Hefelmann und Mauz [3]) eine größere Ausbeute an Glykogen als das jetzt noch vorgeschriebene Verfahren der amtlichen Anweisung [1]).

---

[1]) Ausführungsbestimmungen vom 30. Mai 1902 zum Fleischbeschaugesetz vom 3. Juni 1900.

[2]) Forschungsber. über Lebensmittel 1896, 3, 141 und 429 sowie diese Zeitschrift 1901, 4, 1101.

[3]) Zeitschr. öffentl. Chemie 1906, 12, 61.

Der Glykogengehalt des Pferdefleisches ist nach den vorliegenden Erfahrungen bei verschiedenen Tieren sehr verschieden hoch, und selbst die einzelnen Körperteile desselben Schlachttieres enthalten stark voneinander abweichende Glykogenmengen. Ferner ist bekannt, daß der Glykogengehalt im Fleische der geschlachteten Tiere zurückgeht. Die Möglichkeit des Nachweises von Pferdefleisch durch die Glykogenbestimmung hängt daher von der Dauer der Lagerung des Fleisches ab.

Nach den Untersuchungen von Niebel[1]) wurden in frischem, drei Stunden altem, sowie in acht Tage altem Pferdefleisch beträchtliche Mengen von Glykogen gefunden; auch in geräuchertem Pferdefleisch und in Pferdewürsten, ja selbst in $^3/_4$ Jahre alter Pferdewurst wurden zum Teil recht erhebliche Mengen von Glykogen festgestellt, während in einigen Pferdefleischdauerwaren kein Glykogen angetroffen wurde. Auch in gebratenem Pferdefleisch fand Niebel reichliche Mengen von Glykogen; er teilt jedoch nichts darüber mit, ob durch den Bratprozeß eine Abnahme des ursprünglichen Glykogengehaltes stattfindet.

Aus dem frischen Fleische vom Rind, Kalb, Schwein und Hammel erhielt Niebel nach dem Brücke-Külz'schen Verfahren nur geringe Mengen von Glykogen, welches nach einigen Tagen in dem Fleische nicht mehr nachzuweisen war. Ebenso fand er in aus Rind- und Schweinefleisch hergestellten Würsten kein Glykogen.

Die Beobachtungen Niebel's wurden von Trotter, Bujard[2]) und Lebbin[3]) im wesentlichen bestätigt gefunden.

Hefelmann und Mauz[4]) stellten nach dem Mayrhofer'schen Verfahren im frischen Pferdefleisch mit Ausnahme des Kaumuskels, der sich stets als sehr arm an Glykogen erwies, verhältnismäßig bedeutende Mengen von Glykogen fest, welche in den verschiedenen Körperteilen stark voneinander abwichen.

Martin[5]) fand, daß das Glykogen im ungesalzenen Pferdefleisch sehr beständig ist und daß bei 8—10-tägiger Lagerung keine Abnahme des relativ reichlichen Glykogengehaltes eingetreten war; er konnte dagegen im gesalzenen Pferdefleisch schon nach 8 Tagen kein Glykogen mehr feststellen. Nach seinen Untersuchungen war auch in einige Wochen altem, geräuchertem Pferdeschinken, sowie in einen Monat alter Pferde-Salamiwurst kein Glykogen mehr nachweisbar. Er folgert daraus, daß durch längeres Räuchern und Pökeln das Glykogen im Pferdemuskel bis auf unbestimmbare Spuren zum Verschwinden gebracht wird.

Im ungesalzenen Rind-, Kalb- und Schweinefleisch wurden auch von Martin einige Tage nach der Schlachtung nur noch einige hundertstel Prozent oder nur noch unbestimmbare Spuren von Glykogen angetroffen.

Da hiernach über das Vorhandensein des Glykogens im gesalzenen Pferdefleisch und sonstigen Pferdefleischdauerwaren einander sehr widersprechende Angaben vorliegen, hielten wir es für angezeigt, diese Frage nachzuprüfen, sowie auch festzustellen, ob und wie weit ein Rückgang des ursprünglichen Glykogengehaltes im Pferdefleisch

---

[1]) Zeitschr. Fleisch- u. Milchhygiene 1891, 1, 185 u. 210.
[2]) Ostertag, Handbuch der Fleischbeschau 1902, 235.
[3]) Zeitschr. Fleisch- u. Milchhygiene 1901, 11, 182.
[4]) Zeitschr. öffentl. Chemie 1906, 12, 61.
[5]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 249.

beim Braten stattfindet, und ferner, da ein etwaiges Unterschieben von Pferdefleisch vorwiegend an Stelle von Rindfleisch in Frage kommen dürfte, zu untersuchen, wie es sich mit dem Rückgang des Glykogengehaltes im ungesalzenen und gesalzenen Rindfleisch verhält.

Zu dem Zwecke wurde zunächst der Glykogengehalt in frischem Pferde- und Rindfleisch, welches bei jeder Versuchsreihe von demselben Körperteile desselben Schlachttieres herstammte, möglichst bald nach der Schlachtung festgestellt. Ein Teil desselben Fleisches wurde am Tage der ersten Untersuchung des ungesalzenen Fleisches mit 10% Kochsalz eingesalzen und lose bedeckt in einem Steintopf bei etwa 10 bis 12° C aufbewahrt und auch in diesem gesalzenen Fleische gleichzeitig mit den weiteren Untersuchungen des entsprechenden ungesalzenen Fleisches von Zeit zu Zeit der Glykogengehalt bestimmt. Das ungesalzene Fleisch wurde für die späteren Untersuchungen, für welche die äußeren eingetrockneten Schichten des Fleisches entfernt und nicht berücksichtigt wurden, in einem durch ein ständig offen stehendes Fenster der winterlichen Außentemperatur ausgesetzten luftigen Raume frei hängend aufbewahrt.

Ferner wurden sowohl pferdefleischhaltige wie auch nur aus Schweinefleisch bezw. aus Rind- und Schweinefleisch hergestellte, von hiesigen Schlächtern bezogene Würste in den Bereich der Untersuchung gezogen.

Die Feststellung des Glykogengehaltes im gebratenen Pferdefleisch geschah gleichzeitig mit derjenigen in demselben rohen ungesalzenen Fleische.

Die Bestimmung des Glykogengehaltes erfolgte bei sämtlichen Versuchen nach dem bequem auszuführenden, von Polenske[1]) abgeänderten Mayrhofer'schen Verfahren durch Behandeln von je 50 g des Fleisches mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade, Lösen des abfiltrierten und mit Alkohol ausgewaschenen Bodensatzes in wässeriger Kalilauge, Ansäuern mit Essigsäure, Fällen des Filtrates mit Alkohol, Wägen des abfiltrierten, mit Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschenen, bei 100° C getrockneten Niederschlages auf gewogenem Filter und Abzug des Gehaltes des gewogenen mineralstoffhaltigen Glykogens an Mineralbestandteilen.

Es wurden nach diesem Verfahren bei den stets mehrfach ausgeführten Bestimmungen sehr gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten; dieselben wichen meistens nur um einige hundertstel Prozent der fettfreien Trockensubstanz voneinander ab.

Der Gehalt an Mineralbestandteilen war besonders bei dem aus längere Zeit gelagertem gesalzenen Fleische erhaltenen Glykogen im Verhältnis zu der Menge des gewogenen mineralstoffhaltigen Glykogens nicht unbeträchtlich und nahm mit der Dauer der Aufbewahrung des Fleisches sowohl bei dem aus dem ungesalzenen wie aus dem gesalzenen Fleische erhaltenen Glykogen erheblich zu. Es wurden von etwa 2% des aus dem frischen ungesalzenen Fleische bis zu etwa 50% des aus dem aufbewahrten gesalzenen Fleische stammenden mineralstoffhaltigen Glykogens an Asche erhalten. Die Asche bestand vorwiegend aus phosphorsaurem Kalk mit geringen Mengen von phosphorsaurem Alkali und enthielt weder Kochsalz noch aus etwa nicht ausgewaschenem essigsaurem Alkali entstandenes kohlensaures Alkali, bezw. es war letzteres höchstens in unbedeutenden Spuren vorhanden.

In dem nach derselben Methode der Glykogenbestimmung aus der ausgetretenen Lake des gesalzenen Pferdefleisches I am 12. Tage nach der Schlachtung, also zu

[1]) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1906, 24, 576; diese Zeitschrift 1907, 13, 355.

einer Zeit, als das Fleisch noch reichliche Mengen von Glykogen enthielt, nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen auf dem Filter zur Wägung gebrachten durch Alkoholzusatz erhaltenen Niederschlag konnte ein Glykogengehalt durch die Jodreaktion nicht festgestellt werden. Das Glykogen scheint demnach in die Lake nicht überzugehen. Beim Glühen nahmen 0,05 g dieser Substanz, welche sich als im Wesentlichen aus Mineralbestandteilen, und zwar wie die Asche des aus dem Fleische isolierten Glykogens aus phosphorsaurem Kalk mit geringen Mengen von phosphorsaurem Alkali ohne einen Gehalt an Kochsalz und kohlensaurem Alkali bestehend erwies, nur um 0,003 g ab. Demnach dürfte durch eine etwaige Veränderung der Mineralbestandteile des nach der genannten Methode aus dem Fleische erhaltenen Glykogens beim Glühen ein nennenswerter Fehler in der Glykogenbestimmung nicht verursacht werden.

Gleichzeitig mit der Bestimmung des Glykogens wurde stets der Gehalt des Fleisches an fettfreier Trockensubstanz nach der Vorschrift unter D Anlage d, erster Abschnitt I. c. der Ausführungsbestimmungen vom 30. Mai 1902 zum Fleischbeschaugesetz vom 3. Juni 1900 ermittelt, bei dem gesalzenen Fleische mit der Abänderung, daß in der zur Wägung gebrachten fettfreien Trockensubstanz der Kochsalzgehalt festgestellt und in Abzug gebracht wurde. Auch hier wurden gute Übereinstimmungen erhalten.

Der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz nahm im ungesalzenen Fleische mit der Dauer der Aufbewahrung infolge der Austrocknung allmählich zu. Im gesalzenen Fleische trat eine allmähliche Abnahme des bei der ersten Untersuchung desselben besonders in Anbetracht der Einverleibung von Kochsalz zum Teil nicht unerheblich erhöht gefundenen Gehalts an fett- und kochsalzfreier Trockensubstanz ein. Die anfängliche Erhöhung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Lakebildung zunächst vorwiegend der Wassergehalt des Fleisches beteiligt war, während durch späteren wahrscheinlich verhältnismäßig stärkeren Übergang der Eiweißstoffe des Fleisches in die Lake, als der Wasseraustritt betrug, die allmähliche Abnahme der fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz des gesalzenen Fleisches verursacht wurde.

Die erhaltenen Werte waren folgende:

I. Pferdefleisch vom Mittelfuß.

Dauer der Aufbewahrung nach der Schlachtung	Ungesalzen			Gesalzen		
	Fettfreie Trockensubstanz	Glykogen		Fett- und kochsalzfreie Trockensubstanz	Glykogen	
	%	in % des Fleisches	in % der fettfreien Trockensubstanz	%	in % des gesalzenen Fleisches	in % der fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz
1 Tag	21,95	0,371	1,69	—	—	—
4 Tage	22,46	0,366	1,63	24,11	0,407	1,69
6 „	23,23	0,367	1,58	23,02	0,366	1,59
12 „	23,63	0,354	1,50	22,92	0,325	1,42
20 „	33,04	0,205	0,62	22,86	0,174	0,76
34 „	—	—	—	22,75	0,116	0,51

II. Pferdefleisch von der Brust.

Dauer der Aufbewahrung nach der Schlachtung	Ungesalzen			Gesalzen		
	Fettfreie Trockensubstanz %	Glykogen in % des Fleisches	Glykogen in % der fettfreien Trockensubstanz	Fett- und kochsalzfreie Trockensubstanz %	Glykogen in % des gesalzenen Fleisches	Glykogen in % der fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz
1 Tag	23,10	0,758	3,28	—	—	—
9 Tage	23,10	0,952	4,12	23,01	0,819	3,56
17 „	24,36	0,823	3,38	23,12	0,543	2,35
24 „	37,63	0,636	1,69	22,83	0,167	0,73
32 „	40,24	0,394	0,98	22,65	0,156	0,69
40 „	—	—	—	21,67	0,119	0,55
47 „	—	—	—	21,03	0,095	0,45
53 „	—	—	—	19,30	0,058	0,30

III. Rindfleisch vom Halse.

Dauer der Aufbewahrung nach der Schlachtung	Fettfreie Trockensubstanz %	Glykogen in % des Fleisches	Glykogen in % der fettfreien Trockensubstanz	Fett- und kochsalzfreie Trockensubstanz %	Glykogen in % des gesalzenen Fleisches	Glykogen in % der fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz
3 Tage	21,72	0,18	0,81	—	—	—
6 „	21,95	0,07	0,30	22,62	0,18	0,80
17 „	27,19	0,06	0,21	20,75	0,14	0,67
22 „	37,25	0,09	0,24	19,47	0,06	0,29
27 „	—	—	—	18,68	0,05	0,27

IV. Rindfleisch von der Rippe.

Dauer der Aufbewahrung nach der Schlachtung	Fettfreie Trockensubstanz %	Glykogen in % des Fleisches	Glykogen in % der fettfreien Trockensubstanz	Fett- und kochsalzfreie Trockensubstanz %	Glykogen in % des gesalzenen Fleisches	Glykogen in % der fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz
4 Tage	22,09	0,08	0,37	—	—	—
10 „	23,01	0,05	0,23	22,40	0,10	0,44
18 „	24,93	0,05	0,19	21,87	0,07	0,31
25 „	31,62	0,05	0,17	20,81	0,07	0,33
31 „	—	—	—	19,56	0,06	0,29

V. Würste.

Art der Würste	A. Pferdefleischhaltige Würste: Fett- und kochsalzfreie Trockensubstanz %	A. Pferdefleischhaltige Würste: Glykogen in % der fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz	Art der Würste	B. Pferdefleischfreie Würste: Fett- und kochsalzfreie Trockensubstanz %	B. Pferdefleischfreie Würste: Glykogen in % der fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz
1. Salamiwurst, nur aus Pferdefleisch hergestellt, etwa 3 Monate alt	38,86	0,35	1. Cervelatwurst aus Schweinefleisch, alt gelagert	32,08	0,28
2. Weiche Fleischwurst, hergestellt aus halb Pferde- und halb Schweinefleisch, zwei Tage alt	22,13	0,55	2. Salamiwurst aus Rind- und Schweinefleisch, alt gelagert	33,42	0,19
3. Dieselbe Wurst wie No. 2, 3 Wochen alt	23,40	0,34			

VI. Gebratenes Pferdefleisch.

Nähere Bezeichnung	A. Fleisch vom Mittelfuß am Tage nach der Schlachtung, nach etwa 10 Minuten langem Braten in Schmalz und Butter in offener Pfanne		B. Fleisch aus der Hinterkeule am 5. Tage nach der Schlachtung, nach 1½-stündigem Braten in Schmalz unter zeitweisem Zusatz von etwas Wasser in bedeckter Pfanne	
	Fettfreie Trockensubstanz %	Glykogen in % der fett- bezw. fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz	Fettfreie Trockensubstanz %	Glykogen in % der fett- bezw. fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz
Im rohen Fleisch	21,95	1,69	22,55	5,35
Im gebratenen Fleisch	34,53 (kochsalzfrei)	1,40	39,55 (kochsalzfrei)	5,46
Im gebratenen Fleisch nach 6-tägigem Aufbewahren bei etwa 14—15° C .	—	—	43,18 (kochsalzfrei)	4,51

Aus diesen Befunden geht hervor, daß der Glykogengehalt des Pferdefleisches in den verschiedenen Körperteilen außerordentlich verschieden war, jedoch ist zu berücksichtigen, daß das Pferdefleisch bei jeder der betreffenden Versuchsreihen von einem anderen Tier herstammte.

In dem ungesalzenen Pferdefleisch der Versuchsreihe I war nach einer Zeit von 12 Tagen nach der Schlachtung nur eine unwesentliche Abnahme des Glykogengehalts gegenüber dem zuerst festgestellten Gehalt eingetreten. In dem ungesalzenen Pferdefleisch der Versuchsreihe II wurde auffallenderweise der Glykogengehalt am 9. Tage erheblich höher gefunden; er war selbst am 17. Tage noch nicht wieder so weit zurückgegangen, wie er einen Tag nach der Schlachtung erhalten worden war. Diese Zunahme ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß das frei aufgehängte Fleisch in den kalten Tagen des Dezember 1906 zeitweilig einer Temperatur von unter 0° ausgesetzt war, und daß unter diesen Umständen möglicherweise eine Neubildung von Glykogen stattgefunden hat.

Erst bei erheblich längerem Hängen des Fleisches als 12 bezw. 17 Tage, wie es in der Praxis bei ungesalzenem Fleische kaum in Frage kommen dürfte, trat bei zunehmendem Fäulnisgeruch des Fleisches eine starke Verminderung des Glykogengehaltes ein, aber selbst nach 20 Tagen bei der Versuchsreihe I bezw. 32 Tagen bei der Versuchsreihe II konnten noch nicht unerhebliche Mengen von Glykogen aus dem Fleische isoliert werden.

Ein wesentlicher Rückgang des Glykogengehaltes im ungesalzenen Pferdefleisch scheint demnach erst bei vorgeschrittener Zersetzung des Fleisches einzutreten. Hierfür dürfte auch eine Beobachtung bei einem Pferdehackfleisch sprechen. dessen Glykogengehalt in frischem Zustande 3,48 % der fettfreien Trockensubstanz betrug. Dieses Hackfleisch, welches bei 10—12° C aufbewahrt wurde, ging sehr schnell in Fäulnis über und enthielt am dritten Tage bei schon stark fauligem Geruch nur noch 0,665 % der fettfreien Trockensubstanz an Glykogen.

Ähnlich wie bei dem ungesalzenen lagen die Verhältnisse bezüglich des Rückganges des Glykogengehaltes auch bei dem entsprechenden gesalzenen Pferdefleisch, in welchem nach der Versuchsreihe I am 12. Tage nach der Schlachtung nur eine mäßige Verminderung des Glykogengehaltes gegenüber demjenigen des frischen

Fleisches, nach der Versuchsreihe II am 9. Tage nach der Schlachtung sogar ein etwas höherer Glykogengehalt als im frischen Fleische, und selbst am 17. Tage noch recht beträchtliche Mengen von Glykogen gefunden wurden.

Auch bei dem gesalzenen Pferdefleisch trat demnach keine wesentlich schnellere Abnahme des Glykogengehaltes der fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz des Fleisches ein als im ungesalzenen. Da jedoch durch die Lakebildung die Masse des Fleisches verringert wird, während in die Lake anscheinend kein Glykogen übergeht, so dürfte allerdings trotz des während der Zeitdauer von 12 bezw. 9 Tagen beobachteten annähernden Gleichbleibens des prozentischen Glykogengehaltes der fett- und kochsalzfreien Trockensubstanz des gesalzenen Pferdefleisches mit den entsprechenden Werten des frischen ungesalzenen Pferdefleisches schon ein nicht unbeträchtlicher Rückgang der ursprünglich in dem Fleische vorhanden gewesenen Glykogenmengen zur Zeit der betreffenden Untersuchungen in dem gesalzenen Fleische vor sich gegangen sein.

Erst bei längerem Aufbewahren trat bei dem gesalzenen Pferdefleisch eine starke Verminderung des Gehaltes an Glykogen ein, aber selbst nach 34 bezw. 53 Tagen wurden darin noch nicht unbeträchtliche Glykogenmengen angetroffen.

Unsere Befunde bezüglich des gesalzenen Pferdefleisches stimmen hiernach im wesentlichen mit den von Niebel erhaltenen Ergebnissen überein, während sie von denjenigen Martin's in dieser Hinsicht völlig abweichen.

Im ungesalzenen Rindfleisch scheint nach den erhaltenen Werten der Versuchsreihen III und IV der Rückgang des gegenüber Pferdefleisch an sich bedeutend geringeren Glykogengehaltes, wesentlich schneller zu erfolgen, jedoch wurden sowohl im ungesalzenen wie im gesalzenen Rindfleisch selbst nach längerer Aufbewahrungsdauer noch deutliche Mengen von Glykogen festgestellt. Diese Abweichung unserer Befunde von älteren Angaben dürfte wahrscheinlich auf die größere Ausbeute an Glykogen nach dem Mayrhofer-Polenske'schen Verfahren zurückzuführen sein.

Ein geringer Gehalt an Glykogen im gelagerten Fleische kann daher keinen Anhalt für das Vorliegen von Pferdefleisch geben.

Jedenfalls zeigen auch unsere Befunde, daß der Glykogengehalt des frischen ungesalzenen Pferdefleisches während der üblichen Aufbewahrungszeit einem wesentlichen Rückgang nicht unterworfen ist. Bei ungesalzenem marktfähigem Fleische dürfte daher der chemische Nachweis des Vorliegens von Pferdefleisch aus der Höhe des Glykogengehaltes ebenso wie bei noch nicht zu lange Zeit in gesalzenem Zustande aufbewahrtem Fleische seine Berechtigung haben.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß gepökeltes oder sonst unter Verwendung von Kochsalz konserviertes Fleisch meistens erst nach geraumer Aufbewahrungsdauer in den Verkehr gelangen dürfte. Nach mehreren Wochen ist jedoch nach unseren Versuchen die Verminderung des Glykogengehaltes im gesalzenen Fleische schon eine derartige, daß der chemische Nachweis von Pferdefleisch durch die Glykogenbestimmung bei längere Zeit aufbewahrtem, gesalzenem Fleisch wohl nur in seltenen Fällen noch zu erbringen sein wird. Auch durch das Räuchern wird nach den Versuchen Martin's keine Erhaltung des Glykogengehaltes bewirkt. Bei niedrigem Glykogengehalt verdächtiger, längere Zeit gelagerter Fleischdauerwaren, sowie älteren ungesalzenen Fleisches, ebenso wie bei reichlich stärkehaltigen Fleischwaren dürfte es sich daher empfehlen, zur Entscheidung der Frage, ob Pferdefleisch vorliegt bezw. in den Fleischwaren enthalten ist, eines der biologischen Verfahren heranzuziehen.

Eine Bestätigung des von uns beobachteten starken Rückganges des Glykogengehaltes des gesalzenen Pferdefleisches bei längerem Aufbewahren liefern die schon vorliegenden und auch die von uns ausgeführten Glykogenbestimmungen in Würsten.

Der niedrige Glykogengehalt der 2 Tage alten pferdefleischhaltigen Wurst No. 2 der Versuchsreihe V ist möglicherweise dadurch bedingt, daß von vornherein an Glykogen besonders armes oder auch alt geschlachtetes Pferdefleisch bei der Herstellung der Wurst Verwendung gefunden hat. Die nicht unwesentlichen Mengen von Glykogen, welche in den längere Zeit gelagerten aus reinem Rind- bezw. Schweinefleisch hergestellten Dauerwürsten gefunden wurden, zeigen, daß das Schwinden des Glykogengehaltes hier kein so schnelles und völliges gewesen ist, wie es Martin beobachtet hat. Nach unseren bei diesen letzteren Wurstsorten erhaltenen Befunden beweist daher ein geringer Glykogengehalt auch in alt gelagerten Fleischdauerwaren nicht das Vorhandensein von Pferdefleisch.

Durch etwa 10 Minuten dauerndes scharfes Braten des mit 2 % Kochsalz bestreuten frischen Pferdefleisches wurde der Glykogengehalt der fettfreien Trockensubstanz gegenüber dem in dem rohen ungesalzenen Fleische festgestellten bei dem Versuch 1 der Versuchsreihe VI nur in mäßigem Grade verringert und war bei dem Versuch 2 nach $1\frac{1}{2}$-stündigem scharfen Braten unter zeitweiligem Begießen mit dem in der Bratpfanne befindlichen Gemenge von Fett und Wasser bezw. ausgetretenem Fleischsaft fast unverändert geblieben. Selbst nach 6-tägigem Aufbewahren enthielt dieses letztere gebratene Fleisch noch sehr reichliche Mengen von Glykogen. Auch bei aus frischem Fleische hergestelltem Braten dürfte daher die Glykogenbestimmung zur Entscheidung der Frage, ob Pferdefleisch vorliegt, innerhalb der für die Aufbewahrung von gebratenem Fleische in Betracht kommenden Zeit angebracht erscheinen.

Eine auffällige Beobachtung wurde von uns bei der stets mit dem isolierten Glykogen vorgenommenen Prüfung mit verdünnter Jodlösung gemacht.

Die wässerige Lösung des aus dem frischen und auch aus dem kurze Zeit aufbewahrten ungesalzenen Pferde- und Rindfleisch erhaltenen Glykogens gab mit Jodlösung sofort die charakteristische weinrote Färbung. Das Glykogen aus nur kurze Zeit aufbewahrtem gesalzenem Fleische lieferte dagegen in wässeriger Lösung beim Zusatz von nur wenigen Tropfen verdünnter Jodlösung anfangs eine rotviolette Färbung und erst bei stärkerem Zusatz der Jodlösung trat die weinrote Färbung ein.

Nach längerem Aufbewahren sowohl des ungesalzenen wie auch des gesalzenen Pferde- und Rindfleisches ergab jedoch die wässerige Lösung des aus dem Fleische erhaltenen Glykogens auch bei stärkerem Zusatz der Jodlösung eine deutlich violette und nach noch längerer Dauer der Aufbewahrung des Fleisches sogar eine direkt blaue Färbung. Die Violett- bezw. Blaufärbung mit Jodlösung trat bei dem Glykogen aus dem gesalzenen Fleische nach kürzerer Aufbewahrungszeit des Fleisches und stärker auf, als bei dem aus dem ungesalzenen Fleische erhaltenen Glykogen.

Daß das Fleisch irgendwie mit Stärke in Berührung gekommen war, ist gänzlich ausgeschlossen. Das verwendete Kochsalz erwies sich als frei von Stärke.

Zur Feststellung, ob vielleicht der Gehalt an Phosphaten oder Kochsalz die Reaktion des Glykogens mit Jodlösung beeinflußt, wurden wässerige Lösungen von aus frischem Pferdefleisch erhaltenem Glykogen, welches mit Jodlösung eine rein weinrote Färbung gab, sowohl ohne Zusätze wie mit je etwa 10 % Kochsalz bezw. Natriumphosphat und mit 10 % Kochsalz zugleich mit etwa 2 % Natriumphosphat versetzt in offenen Reagensgläsern aufbewahrt. Diese Lösungen gaben mit Jodlösung

längere Zeit hindurch nur eine weinrote Färbung, welche bei den kein Kochsalz enthaltenden Lösungen allmählich schwächer eintrat und nach 2—3 Wochen infolge der Zersetzung des Glykogens nicht mehr erhalten wurde, während die kochsalzhaltigen Lösungen selbst nach 32-tägigem Aufbewahren noch eine allerdings schwächere, als anfangs, jedoch noch sehr deutliche weinrote Färbung beim Zusatz von Jodlösung ergaben. Ein Einfluß der Salze auf die Reaktion des Glykogens mit Jodlösung ist hiernach nicht anzunehmen.

Diese unseres Wissens neue Beobachtung des Vorhandenseins einer sich mit Jod violett bezw. blau färbenden Substanz in dem aus dem Fleisch in der angegebenen Weise der Glykogenbestimmung durch Zusatz von Alkohol zu der mit Essigsäure angesäuerten wässerigen Lösung erhaltenen Niederschlage dürfte vielleicht ihre Erklärung in einer durch Bakterien oder andere Ursachen bewirkten Zersetzung des Glykogens im Fleische finden, bei der ein der Stärke in seiner Jodreaktion ähnlicher Körper entsteht, bezw. auf eine allmähliche Neubildung eines solchen Körpers im Fleisch zurückzuführen sein. Es erscheint jedoch auch nicht ausgeschlossen, daß ein sich mit Jod bläuender Körper von vornherein neben dem Glykogen in geringen Mengen im Fleische vorhanden ist, daß dieser Körper gegen die Zersetzung widerstandsfähiger ist als das Glykogen und daß er sich daher mit dem Rückgang des Glykogengehaltes während des Lagerns des Fleisches beim Zusatz von Jodlösung zu der wässerigen Lösung der durch Alkohol gefällten und isolierten Substanz allmählich stärker bemerkbar macht, während er anfangs durch das starke Überwiegen des Glykogens verdeckt wird. Daß der sich mit Jod bläuende Körper weniger zersetzlich ist als das Glykogen, scheint auch daraus hervorzugehen, daß nach dem deutlichen Auftreten der Violett- bezw. Blaufärbung mit Jodlösung eine gewisse Konstanz des Glykogengehaltes des Fleisches bei unseren Versuchen eintrat.

Eine praktische Bedeutung dürfte diese Beobachtung nur insoweit haben, als man sich durch den Eintritt einer Violett- bezw. Blaufärbung in der Jodreaktion des aus Fleisch, bei welchem die Abwesenheit von Stärke durch die Vorprüfung festgestellt ist, erhaltenen Glykogens nicht irreführen lassen braucht.

Trennung von Glykogen und Stärke.

Im Anschluß an die obigen Untersuchungen wurde das Verfahren von Baur und Polenske[1]) zur Trennung von Glykogen und Stärke durch Fällung der Stärke in der wässerigen Lösung eines Gemenges von Glykogen und Stärke mittels Ammoniumsulfates nachgeprüft.

Bei dieser Methode sind nach den betreffenden Angaben im Verhältnis zu der Menge des angewandten Glykogens nur geringe Mengen von löslicher Stärke zur Verwendung gekommen, während in der Praxis bei stärkehaltigen Würsten meistens erheblich größere Mengen von Stärke, als Glykogen vorhanden ist, in Frage kommen dürften. Es wurden daher auch bei unseren Versuchen verhältnismäßig größere Stärkemengen angewandt.

Zunächst wurden 0,2 g aus frischem Pferdefleisch erhaltenes Glykogen mit einem Wassergehalt von 9,5 % und einem Gehalt an Mineralbestandteilen von 4 %, entsprechend 0,173 g asche- und wasserfreiem Glykogen, sowie 0,2 g wasserlösliche Stärke mit einem Wassergehalt von 10,84 % und einem Gehalt an Mine-

[1]) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1906, **24**, 576; diese Zeitschrift 1907, **13**, 355.

ralbestandteilen von 0,45 %, entsprechend 0,1774 g asche- und wasserfreier Stärke, mit 30 ccm Wasser kurze Zeit im Becherglase mit aufgedecktem Uhrglase gelinde erwärmt, die Lösung nach dem Abkühlen mit 11 g fein gepulvertem Ammoniumsulfat versetzt, dieses durch Umrühren mit einem Glasstabe in Lösung gebracht und die Lösung mehrere Stunden stehen gelassen. Darauf wurde durch ein kleines gewogenes Filter abfiltriert und der Stärkeniederschlag auf dem Filter mit einer Lösung von 11 g Ammoniumsulfat in 30 ccm Wasser gewaschen. Das Filtrat, etwa 60 ccm, wurde mit der fünffachen Menge destillierten Wassers verdünnt und durch Zusatz von 500 ccm Alkohol das Glykogen gefällt. Auch dieser Niederschlag wurde nach dem Stehen über Nacht durch ein gewogenes Filter abfiltriert und nach dem Auswaschen mit 70 %-igem Alkohol, darauf mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther als Glykogen nach dem Trocknen bei 100° C gewogen. Die Stärke auf dem ersten Filter wurde mit 50 %-igem Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, dann mit Alkohol und darauf mit Äther gewaschen und ebenfalls nach dem Trocknen zur Wägung gebracht. In beiden Fällen wurde eine Aschebestimmung gemacht und die geringe Menge der Asche in Abzug gebracht. Es wurden 0,1675 g wasser- und aschefreies Glykogen und 0,1765 g wasser- und aschefreie Stärke wiedergefunden.

Ferner wurden 47,5 g mit der Hackmaschine zerkleinerten Pferdefleisches, in welchem gleichzeitig der Glykogengehalt bestimmt und zu 0,953 % des Fleisches gefunden wurde, mit 2,5 g gewöhnlicher nicht löslicher Kartoffelstärke, welche z. B. in ungekochten Knackwürsten vorhanden sein kann, von 18,46 % Wassergehalt und 0,25 % Aschegehalt, entsprechend 2,032 g wasser- und aschefreier Stärke gemischt und nach dem Mayrhofer-Polenske'schen Verfahren der Glykogenbestimmung behandelt.

Nach dem Abfiltrieren des bei dem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade als Bodensatz erhaltenen Gemenges von Glykogen und Stärke löste sich die Stärke bei der Behandlung mit wässeriger Kalilauge nur zum Teil, und nach dem Ansäuern mit Essigsäure filtrierte die erhaltene Lösung sehr langsam, so daß nur eine 10 g des Gemenges von Fleisch und Stärke entsprechende Menge des Filtrates zur Fällung mit Alkohol verwendet werden konnte. Es wurden nur 0,178 g aschehaltigen Glykogens + Stärke gewogen, während 0,497 g des aschefreien Gemenges hätten erhalten werden müssen.

Hierauf wurden 0,160 g des erhaltenen wasserfreien Gemenges von Glykogen und Stärke in 30 ccm Wasser in gelinder Wärme gelöst und weiter, wie oben angegeben, nach dem Verfahren von Baur und Polenske die Stärke vom Glykogen getrennt und jedes für sich auf gewogenem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen und bei dem gewogenen Glykogen der Aschegehalt in Abzug gebracht.

Es wurden 0,078 g Stärke (aschehaltig) oder 0,0867 g Stärke aus 10 g des Gemenges von Fleisch und Stärke und 0,083 g aschefreies Glykogen erhalten, entsprechend 0,0923 g Glykogen aus 10 g des Gemenges von Fleisch und Stärke oder 0,973 % des Fleisches an Glykogen, während das verwendete Fleisch 0,953 % Glykogen enthielt. Aus der Differenz des gewogenen aschehaltigen Gemenges von Glykogen und Stärke und der gewogenen aschehaltigen Stärke würden sich 0,0913 g Glykogen in 10 g des Gemenges von Fleisch und Stärke oder 0,961 % des Fleisches an Glykogen ergeben, wobei der geringe Aschengehalt der gewogenen Niederschläge nicht berücksichtigt ist.

Die wässerige Lösung einer geringen Menge des gewogenen Glykogens gab bei beiden Versuchen mit verdünnter Jodlösung eine weinrote Färbung, das Glykogen war also frei von Stärke.

Die angewendete Kartoffelstärke ist zwar bei dem letzten Versuch bei der Behandlung mit wässeriger Kalilauge nur zum Teil in Lösung gegangen, was auch bei einem Versuch der Trennung eines direkten Gemisches von gewöhnlicher Kartoffelstärke und Glykogen beobachtet wurde. Das in dem Fleisch enthaltene Glykogen ist jedoch sehr annähernd gefunden worden, und aus beiden mitgeteilten Versuchen ergibt sich, daß, wie auch Baur und Polenske angeben, das Glykogen aus der Differenz des gewogenen Gemenges von Glykogen + Stärke und der Stärkebestimmung genügend genau erhalten werden kann. Dieser indirekten Bestimmung des Glykogens dürfte auch deshalb der Vorzug zu geben sein, weil bei der direkten Bestimmung des nach der Trennung von der Stärke mit Alkohol gefällten Glykogens nach dieser Methode eine verhältnismäßig sehr große Menge nur langsam durch das Filter laufender alkoholischer Flüssigkeit abzufiltrieren ist, während die Bestimmung der durch Ammoniumsulfat gefällten Stärke ziemlich schnell zu Ende geführt werden kann.

Wenn nun auch bei der Bestimmung des Glykogens nach dem genannten Verfahren in dem direkten Gemisch von Glykogen und Stärke, sowie in dem mit einem Stärkezusatz versehenen, an Glykogen verhältnismäßig reichen Pferdefleisch annähernd genaue Ergebnisse erhalten und in der ersteren Mischung bei der Anwendung von löslicher Stärke auch diese sehr annähernd wiedergefunden wurde, so dürfte doch zu berücksichtigen sein, daß bei einem in der Praxis häufig vorkommenden Stärkegehalt von mehreren Prozent der in Betracht kommenden Fleischwaren wegen des erfahrungsgemäß schlechten Filtrierens konzentrierter Stärkelösungen nur verhältnismäßig geringe Mengen des Fleisches zur Anwendung kommen dürfen und daher die Menge des zur Wägung gelangenden Glykogens nur gering sein kann, so daß etwaige Fehler in der Bestimmung sich bei der Berechnung des Glykogens auf die fettfreie Trockensubstanz des Fleisches sehr bemerkbar machen und besonders bei glykogenärmerem Fleische ins Gewicht fallen können.

Es wird daher noch weiterer Erfahrungen bedürfen, wie sich die Methode in der Praxis bewährt.

Über den Samen von Parkia africana R. Br. und den daraus hergestellten Daua-Daua-Käse.

Von

Heinrich Fincke in Münster i. W.

Vom Herrn Korpsstabsapotheker Dr. Bernegau waren der hiesigen Landwirtschaftlichen Versuchsstation eine Probe der Samen von Parkia africana R. Br. (Fam. Mimosaceen), sowie ein aus solchen Samen hergestellter Daua-Daua-Käse zur Verfügung gestellt und ihre Untersuchung angeregt worden, da beide Erzeugnisse für das deutsche Schutzgebiet Togo von Bedeutung sind und die Samen, welche sich vermutlich in großen Mengen gewinnen lassen, vielleicht zur Fettgewinnung und als fett- und eiweißreiches Futtermittel Verwendung finden könnten. Beide Proben stammten aus Togo.

Die Samen von Parkia africana sind in geröstetem Zustande unter dem Namen „Sudankaffee“ bekannt. Ausführlichere Untersuchungen scheinen darüber nicht ausgeführt zu sein; J. Moeller[1]) beschreibt kurz den anatomischen Bau der Samen. Die „Daua-Daua“ (Haussa-Sprache) dürfte mit den in der Literatur mehrfach erwähnten „schokoladeartigen vergorenen Kuchen Dodoa“ identisch sein. Die Untersuchung schien besonderes Interesse zu bieten, da in der Daua-Daua ein käseartiges Nahrungs- und Genußmittel vorliegt, und da über Pflanzenkäse, welche auch in anderen außereuropäischen Ländern vereinzelt Anwendung finden, nur wenig bekannt ist.

Untersuchung der Samen von Parkia africana.

Äußerer und innerer Bau der Samen. Die Samen sind (Fig. 1) von beiden Seiten zusammengedrückt und besitzen rundlichen oder meist länglichen, etwas unregelmäßigen Umfang. Die Oberfläche der beiden Flächen ist rauh und hellbraun gefärbt; nach dem Rande zu sind die Samen glatter und von dunkelbrauner bis braunschwarzer Farbe. Der größte Durchmesser beträgt 9—12 mm, meist etwa 9 mm, die Dicke 4,5 bis 6,5, meist 6 mm. Das Gewicht eines Samens beträgt durchschnittlich etwa 0,25 g.

Nach einstündigem Aufweichen in Wasser ist die oberste Schicht des Samens schleimig aufgequollen und läßt sich als hellbraun durchscheinende Masse ablösen, und zwar läßt sich ihr äußerer Teil als Häutchen abziehen, der innere durch Reiben entfernen. Diese Schichten gehören nicht der Samenschale, sondern der Fruchtwand an und sind mit der Samenschale verwachsen; die Härte der Epidermis derselben gestattet aber eine verhältnismäßig leichte Trennung.

Die von dem sie allseitig umkleidenden Fruchtwandrest befreiten Samen sind glatt und glänzend braunschwarz. Auf jeder der beiden Flächen des Samens verläuft in ei- bis birnförmiger Gestalt eine etwas vertiefte Linie, deren Enden nahe beieinander in der Nähe des randständigen Nabels liegen (Fig. 1 c). Bei manchen Samen ist diese Linie auch durch die Fruchtwandschicht hindurch zu erkennen. Der Nabel ist als helles Grübchen in einer meist grubig punktierten Umgebung deutlich sichtbar.

Die Schale, deren Gesamtdicke (nebst Fruchtwandrest) in trockenem Zustande etwa 0,6 mm beträgt, umschließt einen hellgelben oder grünlichgelben Samenkern, der von den beiden Kotyledonen und dem am Grunde derselben zwischen den festzusammenschließenden Kotyledonen liegenden geraden Würzelchen nebst Blattanlagen gebildet wird. Die harte und zähe Samenschale ist nicht mit dem Samenkern verwachsen, aber dicht an denselben angepreßt und daher nur nach dem Aufbrechen der Samen oder nach längerem Aufweichen in heißem Wasser leicht vom Kerne zu trennen. Auf dem Querschnitt erkennt man schon mit bloßem Auge oder besser mit der Lupe drei Schichten, eine äußere braune, morphologisch der Fruchtwand angehörende Schicht, eine mittlere helle und dünne aber sehr harte und eine innere braune Schicht, welche etwa gleich dick ist wie die äußere.

Bei stärkerer Vergrößerung zeigt sich, daß die Fruchtwandschicht im wesentlichen außen aus Bündeln sehr langer farbloser Fasern mit schiefen Tüpfeln (Fig. 2a und 6) und einem darunter liegenden obliterierten Gewebe parenchymatischer Zellen (Fig. 2b) besteht. Die eigentliche Samenschale zeigt den typischen Bau der Leguminosensamenschalen. Die Epidermis besteht aus einer Schicht dicht aneinanderschließender prismatischer Sklereiden, der sogenannten Palisadenschicht. In radialer Richtung, also in der Längsrichtung der Zellen, läßt sich die-

[1]) J. Moeller, Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche. 1905, S. 283.

selbe verhältnismäßig leicht, in tangentialer Richtung dagegen nur sehr schwer schneiden. Die Palisadenschicht ist von einer deutlich sichtbaren Cuticula (Fig. 3 a) überdeckt. In aufgeschlossenen Präparaten erscheint das Lumen der Palisadenzellen in der Längsansicht nach dem inneren Ende zu knorrig begrenzt, und es erscheint überhaupt oft unregelmäßig und verschieden weit infolge der längsgestreckten Verdickungsstreifen der Membran (Fig. 5). Die Lichtlinie tritt sehr scharf und deutlich in die Erscheinung und liegt dem äußeren Ende der Zellen näher (Fig. 3 b u. 5). Der äußere Teil der Zellen, etwa $^1/_3$ der Länge ausmachend, ist fast farblos und durch die sehr helle Lichtlinie von dem inneren hellbraunen Teil der Zellen getrennt; die Lichtlinie selbst ist nach innen und außen durch eine dunklere Linie begrenzt.

In der Flächenansicht erscheint die Palisadenschicht bei hoher Einstellung als ein Netzwerk fünf- oder sechsseitiger Maschen mit engem Lumen; bei tieferer Einstellung ist das Lumen weiter und die Zellwand zeigt sich von radiären Poren durchsetzt.

Die Palisadenzellen sind etwa 100 bis 135 μ lang und 8 bis 15 μ breit. Die Palisadenschicht umschließt den Samen nicht lückenlos, sondern die oben erwähnten auf den flachen Seiten des Samens verlaufenden Linien stellen Unterbrechungen dar. Fig. 3 zeigt einen quer zu dieser Linie geführten Schnitt. Die Ränder der Palisadenschicht sind etwas abgerundet und stoßen dicht aneinander. Wie sich beim Einlegen von Samen in Farblösungen zeigte, gestatten diese Spalten — wenn auch nur in sehr geringem Grade — Wasser den Durchtritt, sodaß sie die Keimung der Samen erleichtern und auch einen beschränkten Gasaustausch gestatten dürften. Da schon die kleine Nabelspalte bei anderen Leguminosen die Aufnahme von Wasser und so die Keimung erleichtert[1]), so kann man dasselbe hier auch von den langen Spalten annehmen, um so mehr, als die Schale wasserundurchlässiger ist. Die Keimfähigkeit der vorliegenden Samen war zu gering, um direkte Versuche in dieser Richtung zu gestatten. Das Zerreißen der Samenschale bei der Keimung findet unabhängig von den auf den Flächen der Samen verlaufenden Spalten statt.

Innerhalb der Epidermis liegt ein dickwandiges Parenchym, welches zuweilen schwammparenchymartig ausgebildet ist (Fig. 2 d, 3 e). Nach dem Innern zu sind seine Zellen mehr und mehr zusammengedrückt. Sie führen großenteils braunen gerbstoffhaltigen Inhalt. Die Zellen dieses Parenchyms, welche an die Palisadenschicht stoßen, sind als Trägerzellen entwickelt (Fig. 3 c), jedoch an verschiedenen Stellen der Samen in verschiedenem Grade. Auf den Flächen der Samen ist die Ausbildung am ausgeprägtesten: die Zellen haben etwa die Form von Hutpilzen, deren Fuß die Epidermis trägt und deren Hut an das Parenchymgewebe stößt; es sind hier also mächtige Intercellularen gebildet. Nach dem Rande der Samen zu pflegen die Intercellularen kleiner zu sein; am Nabel sind überhaupt keine Trägerzellen ausgebildet. Von der Fläche gesehen, erscheinen die Trägerzellen als polygonale oder gerundete Zellen mit zwei scharf hervortretenden konzentrischen Kreisen in der Mitte. An das aus verdickten Zellen bestehende Parenchym grenzt nach innen eine sehr dünne farblose Schicht völlig obliterierter Zellen (Fig. 3 f). Zuweilen sind auch die hieran grenzenden Zellen der Mittelschicht etwas trägerzellartig gestaltet.

Legt man Querschnitte durch das oben erwähnte helle Grübchen am Nabel, so erkennt man, daß auch hier die Epidermis unterbrochen ist (Fig. 4); sie ist hier etwas schwächer entwickelt und weicht auseinander; darunter befindet sich eine Lücke im Parenchymgewebe. Die Palisadenschicht ist an dieser Stelle also nicht, wie z. B. bei Pisum, Ervum und Phaseolus doppelt ausgebildet; ebenso fehlt unter der Nabelspalte die bei den erwähnten Leguminosen vorhandene sogen. Tracheideninsel. In der Nähe der Nabelspalte tritt die Raphe, welche um den größeren Teil des Samens herumläuft, ein. Äußerlich ist der Verlauf der Raphe kaum sichtbar, an der Innenseite der Samenschale tritt derselbe deutlich hervor.

Die Kotyledonen bestehen aus einem Parenchym, dessen isodiametrische Zellen in den Ecken kleine dreieckige Intercellularen umschließen (Fig. 7 u. 8). Die Zellen sind schwach ver-

[1]) Tschirch und Oesterle, Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde. Leipzig 1900, S. 209.

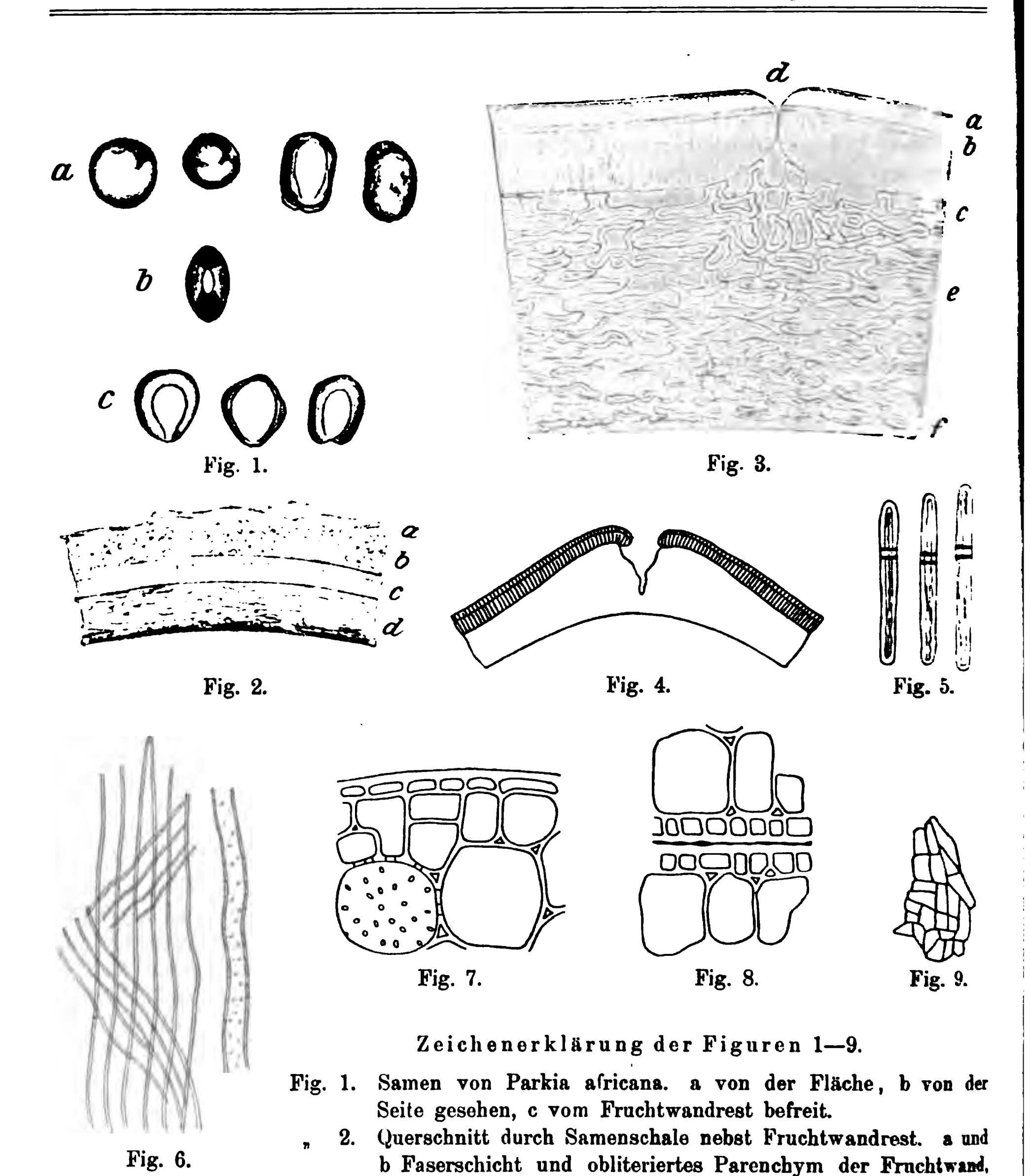


Fig. 1. Fig. 3. Fig. 2. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Zeichenerklärung der Figuren 1—9.

Fig. 1. Samen von Parkia africana. a von der Fläche, b von der Seite gesehen, c vom Fruchtwandrest befreit.

„ 2. Querschnitt durch Samenschale nebst Fruchtwandrest. a und b Faserschicht und obliteriertes Parenchym der Fruchtwand, c Palisadenschicht, d Parenchym der Samenschale.

Fig. 3. Querschnitt durch die Samenschale. a Cuticula, b Lichtlinie, c Trägerzellschicht, d Unterbrechungsspalt der Palisadenschicht, e dickwandiges Schwammparenchym, f zusammengesunkenes Gewebe.

„ 4. Querschnitt durch die Nabelspalte.

„ 5. Palisadenzellen.

„ 6. Faserzellen der Fruchtwand.

„ 7 und 8. Gewebe von der Außenseite und von der Berührungsfläche der Kotyledonen im Querschnitt.

„ 9. Epidermis der Kotyledonen, von der Fläche gesehen.

Fig. 1 natürliche Größe; Fig. 2 u. 4 etwa 20-fach, Fig. 3 80-fach, das Übrige 200-fach vergrößert.

dickt, mit Tüpfeln versehen und mit Ölplasma und Proteinkörnern angefüllt. Stärke ist nicht vorhanden. Die äußerste Zellschicht sowie die Berührungsschichten der Kotyledonen bestehen aus kleinen meist viereckigen Zellen, deren Außenwandungen etwas stärker verdickt sind. In der Flächenansicht erscheinen sie als gruppenweise geordnete kleine etwas gestreckte Zellen (Fig. 9).

Chemische Untersuchung der Samen. Hierzu wurden einerseits die Samen in der vorliegenden Form (mit Fruchtwandrest) benutzt, andererseits wurden Schalen und Kerne getrennt untersucht.

Die Bestimmung des Wassers erfolgte durch Trocknen bei 105—110°, die des Ätherextraktes durch Ausziehen im Soxhlet'schen Extraktionsapparat, die des Gesamt-Stickstoffes durch Verbrennen nach Kjeldahl. Die Stickstoff-Substanzen wurden bei allen Bestimmungen der Unsicherheit der Faktoren wegen nicht als solche aus dem gefundenen Stickstoff berechnet, sondern es wurde stets nur der für die betreffende Stoffgruppe gefundene Stickstoff angegeben. Der Reinprotein-Stickstoff wurde nach Barnstein[1]) und der Stickstoff des unverdaulichen Proteins mittels Pepsin-Salzsäure[2]) bestimmt. Die zuckerartigen Stoffe wurden im kaltwässerigen Auszuge als Invertzucker, die Pentosane nach Tollens und Krüger[3]), die Rohfaser nach J. König[4]), das Gesamtwasserlösliche durch Ausziehen mit heißem Wasser bis zur Erschöpfung und Eindampfen eines aliquoten Teiles, die Gerbstoffe durch Fällung mit Kupferacetat[5]) bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchung waren folgende:

Bestandteile	In der lufttrockenen Substanz			In der wasserfreien Substanz		
	Samen %	Samenkern %	Samenschale %	Samen %	Samenkern %	Samenschale %
Wasser	8,00	6,31	12,21	—	—	—
Ätherextrakt	15,86	22,15	1,62[6])	17,24	23,64	1,84
Gesamt-Stickstoff	4,65	6,63	0,64	5,05	7,07	0,73
Reinprotein-Stickstoff	4,16	5,89	—	4,52	6,28	—
Stickstoff des unverdaulichen Proteins	0,64	—	—	0,70	—	—
Löslicher Stickstoff	—	0,97	—	—	1,04	—
Gesamtwasserlösliches	—	—	14,40	—	—	16,40
Zuckerartige Stoffe	2,52	—	—	2,74	—	—
Pentosane	10,48	—	—	11,39	—	—
Gerbstoff	—	—	2,22	—	—	2,52
Rohfaser	10,38	3,35	26,43[6])	11,28	3,57	30,10
Asche[7])	3,62	3,82	3,05	3,93	4,08	3,47

Alkaloide waren nicht nachweisbar.

[1]) J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 1906 S. 210.

[2]) Daselbst S. 220.

[3]) Daselbst S. 244.

[4]) Daselbst S. 249.

[5]) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln. 1897, 3, 53.

[6]) Aus den Werten für Samen und Samenkern berechnet.

[7]) In Salzsäure unlösliche Aschenbestandteile waren nicht vorhanden.

Das Gewichtsverhältnis von Samen zu Samenkern und Samenschalen betrug 100 : 69,4 : 30,6.

Die Samen von Parkia africana R. Br. stellen also wie Lupinensamen stärkefreie Leguminosensamen dar und enthalten etwa 16 % Fett und 29 % Rohprotein, während sich für die Samenkerne etwa 22 % Fett und 42 % Rohprotein ergeben. Der Gerbstoffgehalt der Samenschalen ist gering; die Hülsen sollen dagegen gerbstoffreich und zum Gerben verwendbar sein.

Untersuchung des Fettes der Samen. Das Fett wurde aus den Samen mit niedrigsiedendem Petroläther ausgezogen. Es ist goldgelb, fast geruch- und geschmacklos, infolge Ausscheidung von Fettkrystallen undurchsichtig und bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig bis fest. Die Untersuchung ergab folgende Konstanten:

Refraktometerzahl bei 25°	67,2
Refraktometerzahl bei 40°	58,8
Säuregrad[1]	2,5
Verseifungszahl[2]	184,5
Jodzahl (nach Wijs)[3]	91,6
Reichert-Meißl'sche Zahl[4]	0,6
Hehner'sche Zahl[5]	95,5

Das Fett von Parkia africana ist also ein schwach trocknendes Fett von weicher Konsistenz mit geringem Gehalt an freien Fettsäuren. Anscheinend besitzt es nur geringe Neigung zum Ranzigwerden.

Untersuchung des Daua-Daua-Käses.

Die Daua-Daua-Kuchen werden von den Eingeborenen des Sudans aus den Samen von Parkia africana R. Br. hergestellt und dienen als Würzzusatz zu ihren Speisen und auch als Ersatz für Fleisch. Sie werden auf den Märkten feilgehalten und bilden einen begehrten Handelsartikel.

Hauptmann v. Doering[6]) schreibt über die Bereitung folgendes:

„Die Samenkörner werden einen ganzen Tag lang in Wasser gekocht, dann setzt man den Topf beiseite, deckt ihn zu und läßt ihn längere Zeit — etwa 3 Tage — stehen. Dann trägt man den Topf zum Wasser, reibt dort die Schalen der Samenkörner mit den Händen im Wasser ab und wäscht die Samen. Dann werden die enthülsten Samen nochmals in Wasser gekocht, bis sie zerdrückbar weich sind, dann tut man Salz, roten Pfeffer und die gekochten und enthülsten Samenkörner von Hibiscus sabdariffa (?) dazu und stampft sodann die Masse im Holzmörser. Darauf formt man flache, 5-markstückgroße Kuchen aus der Masse, die man an der Sonne trocknet, und die Daua-Daua ist fertig.

In anderer Weise stellt man die Daua-Daua auch derart her, daß man die Samenkörner nach dem Kochen im Holzmörser zerstampft, damit die Schalen zerbrechen; dann wäscht man die Masse im Bachsand, damit die Schalenscherben herauskommen. Dann folgt die zweite Ab-

[1]) J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 1906, S. 526.

[2]) Daselbst S. 526.

[3]) Daselbst S. 532.

[4]) Daselbst S. 527.

[5]) Daselbst S. 528.

[6]) Amtsblatt für das Schutzgebiet Togo. 1907, No. 1, S. 7.

kochung und darauf erst wird die Masse für etwa 3 Tage beiseite gestellt; dann breitet man die Masse in der Sonne aus und trocknet sie. Damit ist die Daua-Daua fertig zum Gebrauch. Geformt wird sie nicht. Dies ist die Art der Herstellung bei den Yorubavölkern.

In der Landschaft Atakpame wird auch Daua-Daua bereitet; hier nennt man sie Afiti. Sie wird in Mengen auf den Märkten feilgehalten, aber immer frisch, nie getrocknet, wie in den Sudanländern. Die Afiti sieht grau aus, sie ist feucht und weich, nicht braun, hart und trocken wie Daua-Daua. Afiti hat einen durchdringenden Käsegeruch.

In Atakpame bereitet man Afiti zunächst ebenso, wie man in Yoruba Daua-Daua bereitet. Nachdem aber die Masse 3 Tage gestanden und dann in der Sonne gelegen hat, bestreut man sie mit Holzasche. Es folgt dann ein nochmaliges Zerstampfen im Mörser, doch wird hierbei Wasser hinzugetan. Die so entstandene feuchte Masse wird dann auf dem Mahlstein zerrieben und die Würze ist fertig zum Gebrauch."

Beschreibung des Daua-Daua-Käses. Die vorliegende Probe bildet einen ziemlich regelmäßig geformten runden, flachgedrückten Kuchen von elliptischem Querschnitt. Das Gewicht beträgt etwa 350 g, der Durchmesser 11,5 cm und die größte Dicke 4,0 cm. Die Oberfläche des Kuchens ist schwach uneben und dunkelgraubraun gefärbt mit hellgelblichgrauen Flecken von oberflächlichen Schimmelpilzwucherungen. Der Geruch ist eigenartig aromatisch, sehr kräftig und anhaftend, dem Europäer nicht angenehm; der Geschmack ist bitter, etwas scharf und aromatisch.

Die Daua-Daua hat etwa die Konsistenz eines festen Käses; sie ist durch starken Druck zusammendrückbar, in kleinen Mengen knetbar und läßt sich in dünne zusammenhängende Scheiben schneiden. Die Rindenpartie ist wenig dunkler gefärbt wie das Innere, im übrigen aber von letzterem nicht verschieden. Auf dem Querschnitt zeigt sich, daß der Kuchen aus einer etwas bröckligen, knetbaren Grundmasse besteht, in welche kleinere und größere Samenkernbruchstücke, vielfach noch ganze Kotyledonen eingelagert sind. Durchschneidet man die Daua-Daua, so erscheinen die Kotyledonenstücke dunkelbraun mit etwas glänzender Schnittfläche; die Grundmasse ist ein wenig heller, graubraun mit matter Schnittfläche. In dünnen Scheiben erscheinen die Samenstücke dagegen hellbraun und durchscheinend und die Grundmasse dunkler als diese und nur wenig durchscheinend. Ganz vereinzelt findet man Samen, die noch von der Samenschale umgeben und im Inneren ganz hell gefärbt sind, da sie durch die Schale vor der Zersetzung einigermaßen geschützt waren. Die Gesamtmenge der Grundmasse dürfte etwas größer sein, als die der eingelagerten Stücke. Das Innere des Käses ist bis auf vereinzelte Risse eine dichte, zusammenhängende Masse.

Bei der mikroskopischen Untersuchung wurden — abgesehen von Mikroorganismen — nur Elemente der Parkia-Samen gefunden.

Chemische Untersuchung des Daua-Daua-Käses. Der größere Teil des Käses wurde in dünne Scheiben zerschnitten, mehrere Tage bei 40° getrocknet und einige Stunden bei Zimmertemperatur liegen gelassen; dann wurde der Gewichtsverlust festgestellt und die vorgetrocknete Masse zu einem Pulver zermahlen. Dieses diente für die weiteren Untersuchungen, deren Ergebnisse auf die ursprüngliche Substanz berechnet sind. Zur Untersuchung dienten — soweit es sich um die gleichen Bestimmungen handelt — die bei der Untersuchung der Samen angegebenen Verfahren. Die Bestimmung der Säure erfolgte im kalten wässerigen Auszuge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator und unter Berechnung als Milchsäure, die Bestimmung der Albumosen durch Fällung mit Zinksulfat[1]), die des Reinpeptons durch Fällung

[1]) J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 1906, S. 212.

mit Phosphorwolframsäure unter Rückbestimmung des im Niederschlage enthaltenen Ammoniakstickstoffes[1]). Der Ammoniakstickstoff wurde im kalten wässerigen Auszug durch Destillation mit gebrannter Magnesia, der Amid- und Ammoniak-Stickstoff auf gleiche Weise nach längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bestimmt und aus der Differenz der Amidstickstoff berechnet. Zum Vergleiche sind in der folgenden Tabelle die in den Samenkernen gefundene Werte beigefügt.

Bestandteile	Daua-Daua-Käse		Samenkern von Parkia africana in der Trockensubstanz %
	In der ursprünglichen Substanz %	In der Trockensubstanz %	
Wasser	17,45	—	—
Ätherextrakt	35,40	42,88	23,64
Gesamt-Stickstoff	5,89	7,13	7,07
Reinprotein-Stickstoff	2,42	2,93	6,28
Wasserlöslicher Stickstoff	4,53	5,49	1,04
Stickstoff des unverdaulichen Proteins	0,30	0,36	—
Albumosen-Stickstoff	0,12	0,15	—
Reinpepton- (+ Basen-) Stickstoff	0,58	0,70	—
Ammoniak-Stickstoff	1,05	1,28	—
Amid-Stickstoff	0,24	0,29	—
Zuckerartige Stoffe	0	0	—
Rohfaser	3,38	4,09	3,57
Freie Säure (als Milchsäure)	1,74	2,10	—
Asche (sandfrei)	2,73	3,30	4,08
Sand	1,24	1,51	0
Chlor (in der Asche)	0	0	—

Zur Untersuchung des Fettes des Daua-Daua-Käses wurde das bei 100° getrocknete Pulver mit niedrigsiedendem Petroläther ausgezogen[2]). Auch hier seien zum Vergleich die Werte des Samenfettes mitangeführt.

	Fett aus Daua-Daua-Käse	Fett der Parkia-Samen
Refraktometerzahl bei 25°	65,0	67,2
Refraktometerzahl bei 40°	56,5	58,8
Säuregrad	31,7	2,5
Verseifungszahl	187,2	184,5
Jodzahl	88,9	91,6
Reichert-Meißl'sche Zahl	3,3	0,6
Hehner'sche Zahl	93,5	95,5

Zu den bei der Untersuchung des Daua-Daua-Käses und seines Fettes einerseits und der Samen und ihres Fettes andererseits gefundenen Werten ist zu bemerken, daß geringe Unterschiede dadurch bedingt sein können, daß der untersuchte Daua-Daua-Käse nicht

[1]) J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 1906. S. 213.

[2]) Die Abscheidung des Fettes nach dem Verfahren von K. Windisch (diese Zeitschrift 1901, 4, 1148) mittels Salzsäure scheiterte an praktischen Schwierigkeiten und an zu geringer Menge zur Verfügung stehender Substanz.

aus der untersuchten Samenprobe hergestellt sein dürfte, sowie dadurch, daß in dem Käse geringe Mengen der Samenschale vorhanden sind. Auffällig ist die wesentliche Erhöhung des Fettgehaltes bei wenig höherem Gesamt-Stickstoffgehalt, sowie die starke Zersetzung, welche die Proteinstoffe erfahren haben. Die Erhöhung des Fettgehaltes dürfte wesentlich auf folgenden Ursachen beruhen: Erstens auf einem Zerfall der Proteinstoffe, wobei nicht nur ein Teil des Stickstoffs verloren gehen konnte, sondern auch vor allem die Stickstoff-Substanz wesentlich stickstoffreicher wurde; zweitens ist bei der Entstehung des Daua-Daua-Käses ein Verlust an den in den Untersuchungsergebnissen nicht direkt zum Ausdruck kommenden stickstofffreien Extraktstoffen durch die Tätigkeit der Mikroorganismen anzunehmen; endlich wird eine Verminderung des Nichtfettes durch das wiederholte Kochen der Samen bei der Daua-Daua-Bereitung bewirkt sein, um so mehr, als während des mehrtätigen Stehens vor dem letzten Kochen die Mikroorganismen bereits ihre Wirkung entfalten können.

Die Zersetzung der Proteinstoffe in dem Daua-Daua-Käse erfolgt derart, daß ein geringer Teil der Proteinstoffe ungelöst bleibt, die Hauptmenge aber sehr weitgehend zersetzt wird, indem nur geringe Mengen Albumosen und Peptone verbleiben und das übrige in Lösung gegangene Protein in Basen, Amide und vor allem Aminosäuren und Ammoniak gespalten wird. Die Menge des letzteren ist auffallend hoch.

Es ist zu berücksichtigen, daß alle löslichen Stickstoffverbindungen der Samen durch das Kochen bei der Daua-Daua-Bereitung entfernt wurden, sodaß die löslichen Stickstoffverbindungen der Daua-Daua nur dem unlöslichen Protein entstammen können.

Die Untersuchung des Käsefettes, welches etwas dunkler gefärbt war, als das Fett der Samen, und welches einen dem Käse ähnlichen Geruch, sonst aber dieselben äußeren Eigenschaften wie das Samenfett besaß, ergab abgesehen von der starken Zunahme der freien Säure eine wesentliche Erhöhung der Menge der wasserlöslichen flüchtigen Säuren (Reichert-Meißl'sche Zahl). Weitere Mengen derselben waren in Form von Ammoniakseifen im wässerigen Auszuge nachweisbar. Die Vermehrung der löslichen flüchtigen Säuren ist auf die Wirkung der Mikroorganismen zurückzuführen; diese Vermehrung erklärt auch die Abweichungen der anderen Konstanten.

Die Bereitung der Daua-Daua erfolgt, wie schon ausgeführt, auf verschiedene Weise. Die vorliegende Probe entspricht keiner der von v. Doering angegebenen Bereitungsweisen genau. Kochsalz ist nicht vorhanden und andere Zusätze konnten nicht nachgewiesen werden; letzteres ist aber auch vielleicht dadurch erklärbar, daß diese Zusätze nur in sehr geringer Menge gemacht sein können.

Der untersuchte Daua-Daua-Käse ist ein fett- und stickstoffreicher Leguminosenkäse von großer Haltbarkeit. Während halbjähriger Aufbewahrung in einem Glase bei Zimmertemperatur fanden wahrnehmbare Veränderungen nicht statt.

Der Daua-Daua-Käse hat gewisse Ähnlichkeit mit dem Natto-Käse [1]) der Japaner zu dessen Bereitung Sojabohnen mehrere Stunden in Kochsalzlösung gekocht, in Partien von etwa 500 g in Stroh gewickelt und einen oder mehrere Tage in einem warmen Raume belassen werden. Der Natto-Käse besitzt auch einen eigentümlichen Geruch und enthält die stark erweichten Sojabohnen durch eine zähe, fadenziehende Substanz zusammengeklebt. Er unterscheidet sich in seiner chemischen Zusammensetzung durch höheren Wassergehalt (60 %) und dadurch, daß bei gleichem Stickstoffgehalt der Trockensubstanz die Zersetzung des Proteins keine so weitgehende ist.

---

[1]) Vergl. K. Yabe, Über einen vegetabilischen Käse aus Sojabohnen. Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1895, 45, 438.

Ein anderer afrikanischer Pflanzenkäse[1]), der unter dem Namen „Pembe" in Kamerun auf den Markt gebracht wird, hat keine Ähnlichkeit mit der Daua-Daua. Er wird aus den gekochten, geschälten und zerquetschten Samen von Treculia africana Decne, einem Baume aus der Familie der Moraceen, hergestellt und in weicher Form genossen; er verdankt seine Entstehung wesentlich einer Milchsäuregärung.

Bakteriologische Untersuchung der Daua-Daua[2]). Die in derselben enthaltenen Bakterien wurden reingezüchtet und die chemischen Veränderungen, welche sie hervorrufen, festgestellt. Mit Sicherheit wurden so vier Bakterienarten, welche an der Entstehung der Daua-Daua beteiligt sind, gewonnen. Bei einer fünften und sechsten Art, welche in Reinkultur genommen wurden, ist Identität mit einer der anderen vier wahrscheinlich. Es sind zwei aerobe Bakterien mit endogener Sporenbildung vorhanden, ein kleineres und ein größeres Stäbchen, welche stark eiweißspaltende Wirkung haben und Eiweiß bis zu Ammoniak zersetzen. Sie unterscheiden sich in ihrer chemischen Wirkung dadurch, daß das kleinere seine Wirkung mehr auf das ganze ihm zur Verfügung stehende Protein erstreckt und dieses in Albumosen, Pepton u. s. w. bis zu Ammoniak spaltet, während das größere bei gleicher Versuchsdauer nur einen Teil des Proteins angreift, dasselbe aber sogleich stärker zersetzt, indem es mehr Ammoniak bildet. Die beiden anderen Bakterien sind Anaerobier, und zwar ist der eine ein säurebildender Bacillus, vermutlich ein Buttersäurebacillus, und der andere, nur in geringer Zahl vorhandene, ein Fäulnisbacillus, welcher Proteinstoffe unter starker Gas- und Geruchentwickelung zersetzt. Während also auf die beiden Aerobier und den anaeroben Fäulnisbacillus der Proteinabbau zurückzuführen ist, bildet der andere Anaerobier aus den vorhandenen Kohlenhydraten die Säure. An der Entstehung der Geruchstoffe dürften vor allem die Anaerobier, aber auch die Aerobier in Symbiose beteiligt sein.

[1]) Zentralbl. Bakteriol. II. Abt. 1905, **14**, 480.

[2]) Vorläufige Mitteilung. Nach Abschluß der Untersuchung wird das Untersuchungsergebnis ausführlich veröffentlicht werden.

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

H. W. Dawson: Der Mechanismus der Enzym- und Fermentwirkung. (Journ. of the Inst. of Brewing 1905, 288; Zeitschr. Spiritusind. 1906, **29**, 94—95, 105, 115—116 und 125.) — Verf. berichtet über die neueren Arbeiten, welche geeignet erscheinen, in den Mechanismus der Enzym- und Fermentwirkungen, betrachtet als physiko-chemische Vorgänge, einen tieferen Einblick zu erhalten. Sie stützen nur wenig die vitalistische Auffassung. Die gesammelten Beobachtungen scheinen darzutun, daß bei dem mit der Tätigkeit eines Enzyms verknüpften katalytischen Vorgang das Enzym sich zunächst mit der zu zersetzenden Substanz verbindet, Zwischenverbindungen bildet, die sich alsdann zersetzen und die Endprodukte liefern. Die verschiedenen Faktoren, welche, wie der Einfluß der Umwandlungsprodukte auf das Enzym, die Möglichkeit einer Reversion oder sekundärer Wirkungen, dabei mitspielen, sind noch nicht aufgeklärt. Jedenfalls gehorchen sie dem Gesetz der Massenwirkung. Unter den Methoden, welche einiges Licht in den Mechanismus der chemischen Umsetzung gebracht haben, steht in erster Linie die Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit. *H. Will.*

A. I. I. Vandevelde: Über Diffusion von Enzymen durch Cellulosemembrane. (Biochemische Zeitschrift 1906, **1**, 408—412.) — Invertin, Maltase, Lab, Zymase und Katalase diffundieren nicht durch Cellulosemembrane (benutzt wurden Cellulosehülsen von Leune-Paris), verhalten sich also anders als die Toxine. Tierische Membranen lassen Invertin, Maltase, Labenzym und Katalase leicht durch.

H. Grosse-Bohle.

F. Loeffler: Über ein neues Verfahren zur Gewinnung von Antikörpern. (Deutsche mediz. Wochschr. 1904, No. 52; Zentrbl. Bakteriol. I. Abt., Ref. 1905/6, **37**, 265.) — Verf. empfiehlt die spezifischen Stoffe (Eiweiß, Blut, Bakterien etc.) trocken zu erhitzen und dann erst mit Wasser verrieben zu Einspritzungen zu benutzen. Für Hühnereiweiß, Blut, sporenbildende Bakterien empfiehlt er eine halbstündige Erhitzung auf 150°, für Nichtsporenbildner eine 2- bis 3-stündige auf 120°.

A. Spieckermann.

Sigval Schmidt-Nielsen: Einige Erfahrungen über die Verwendbarkeit des Lichtes als Reagens. (Mitteil. Finsen's mediz. Lichtinstit. Kopenhagen Heft 10.) — Verf. hat Untersuchungen angestellt über die Inaktivierung von Chymosinlösungen im konzentrierten elektrischen Kohlenbogenlicht. Indem Verf. auf Einzelheiten in der Versuchsanordnung auf seine frühere Arbeit (Schmidt-Nilsen: Die Wirkungen des konz. elektr. Kohlenbogenlichtes auf Chymosin etc. — Finsen's Mitteil. Heft 9) hinweist, versucht er hier die Fragen zu beantworten, welche Genauigkeit bei einheitlich ausgeführten Inaktivierungsversuchen zu erreichen ist und ob bei den Versuchen eine maskierte Wärmewirkung ausgeschlossen ist. Die Arbeitsweise gestaltete sich nach verschiedenen Vorversuchen derart, daß die Belichtungen erst stattfanden, wenn die Lampe nach etwa einer Stunde ruhig brannte ohne merkbare Änderungen am Volt- und Ampèremeter. Der Konzentrationsapparat wurde vor dem Versuche gereinigt und frisches, destilliertes Wasser sowohl in seinen oberen wie unteren Teil gefüllt. Nach beendeter Belichtung wurden die Koagulationsversuche mit frisch gemolkener Ziegenmilch vorgenommen. Die Untersuchungen des Verf.'s führten zu dem Ergebnis, daß man durch die Verwendung des konzentrierten elektrischen Kohlenbogenlichtes eine Wärmewirkung vermeiden kann, und daß es unter denselben Versuchsbedingungen bei den Belichtungen gelingt, eine Genauigkeit zu erreichen, die der für die Inaktivierung der Chymosinlösungen gefundenen ($\pm$ 0,67 %) gleich ist.

Max Müller.

A. Pictet: Über die Bildungsweise der Alkaloide in den Pflanzen. (Arch. Pharm. 1906, **242**, 389—396.) — Anknüpfend an die Ergebnisse der Untersuchungen über die Tabakalkaloide (**Z.** 1907, **14**, 308) entwickelt Verf. seine Gedanken über die Frage der Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen. Es herrscht jetzt wohl allgemein die Anschauung, daß die Alkaloide Ausscheidungserzeugnisse, stickstoffhaltige Abfallprodukte der Umwandlung komplizierter Verbindungen, wie der Eiweißstoffe oder des Chlorophylls sind. Die Frage erweitert sich dahin, welches für jede Gruppe der Alkaloide die Ausgangssubstanz ist, wofür die Natur des stickstoffhaltigen Kerns dieser Alkaloide Anhaltspunkte liefert. So sind das Koffein und seine Verwandten, durch den doppelten Purinkern charakterisiert, wahrscheinlich als Abkömmlinge der Nucleine, die denselben Kern enthalten, anzusehen, Strychnin und Brucin, Derivate des Indols, als Reste der Tryptophangruppe der Eiweißstoffe. Die den Pyrrolkern enthaltenden Alkaloide werden eher durch den Zerfall der Albumine als durch den des Chlorophylls erzeugt. Zur Erklärung der Entstehung der Alkaloide, die einen Pyridinkern enthalten, nimmt Verf. an, daß sie aus den Überbleibseln des Zerfalls komplizierter Stoffe erst durch sekundäre Umsetzungen entstehen, und führt für diese Hypothese eine Reihe von Beobachtungen und Erfahrungen an. — Seit langer Zeit hat man bemerkt, daß die Alkaloide einer und derselben Pflanze als Glieder einer homologen Reihe erscheinen, indem ein oder mehrere

Atome Wasserstoff des einfachsten Alkaloids durch Methylgruppen ersetzt werden. Äthyl oder ein kohlenstoffreicheres Alkyl sind bisher niemals in einer Pflanzenbase gefunden worden. Da das Radikal Methyl sich weder in den Zerfallsprodukten des tierischen Organismus noch unter den durch rein chemische Agentien erhaltenen Zersetzungsprodukten der Proteinsubstanzen findet, so ist anzunehmen, daß es erst nachträglich unter dem Einfluß eines methylierend wirkenden Agens eingeführt wird, das kein anderes sein kann, als der Formaldehyd. Der Formaldehyd ist der allgemeinen Annahme nach das erste Assimilationsprodukt des Kohlenstoffes in den Blättern, wo er sich sofort polymerisiert und die Bildung von Zucker und Stärke veranlaßt. Ebenso wird er sich auch mit anderen Substanzen, Phenolen und sekundären Basen unter Bildung von Anisolen oder tertiären methylierten Basen verbinden können. Solche Methylierung durch Formaldehyd vollzieht sich auch in vitro: Formaldehyd reagiert mit den Salzen des Ammoniaks und der primären und sekundären Amine unter Bildung der entsprechenden Methylderivate. Die von Tollens gezeigte Verwandlung des Formaldehyds in Methylalkohol und in Ameisensäure bei Gegenwart von Ätzkalk oder Ätzbaryt vollzieht sich auch bei Gegenwart eines Phenols unter Bildung des entsprechenden Anisols. Verf. glaubt ferner, daß der Formaldehyd auch das erforderliche Kohlenstoffatom liefert für die Umwandlung der Pyrrol- in Pyridinderivate. Für den Mechanismus der Reaktion kann man entweder die intermediäre Bildung eines Methylderivates, oder noch einfacher die eines Methylenderivates annehmen. — Das Studium der Einwirkung des Formaldehyds auf Pyrrol hat bis jetzt zu der Bildung von viel komplizierteren Kondensationsprodukten als dem Methylen-Pyrrol geführt; doch konnte bei der Destillation dieser Produkte über Zinkstaub die Bildung von α-Picolin festgestellt und durch Behandlung des Pyrrolkaliums mit Methylenchlorid das Methylen-Pyrrol erhalten werden. *G. Sonntag.*

G. Tanret: Melizitose und Turanose. (Compt. rend. 1906, **142**, 1424 bis 1426.) — Melizitose zerfällt bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren in Glykose und Turanose; letztere liefert bei stärkerer Hydrolyse zwei Moleküle Glykose. Zur Darstellung der Turanose erhitzt man Melizitose mit 20%-iger Essigsäure auf dem Wasserbade und schafft die Säure durch Ausschütteln mit Äther fort. Läßt man die Lösung dann mit Hefe gären, so wird in einigen Tagen die Glykose völlig verzehrt, während die Turanose nur wenig angegriffen wird. Der nach dem Entfärben mit Tierkohle erhaltene Sirup wird zuerst mit Alkohol-Äther ausgezogen, um Glycerin und Fettsäuren zu entfernen, dann mit siedendem Alkohol behandelt, aus dem sich beim Erkalten die Turanose abscheidet. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure stellt sie sich unter dem Mikroskop als runde durchscheinende Körnchen dar; sie ist ein stark hygroskopisches Alkoholat. Im trocknen Luftstrome verliert sie bei 55—58° den Alkohol. Der getrocknete Zucker besitzt die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha]_D = +71,8^0$ in 5 bis 10%-iger wässeriger Lösung; er zeigt keine Birotation, das Reduktionsvermögen (Glykose = 100) ist 60. Die Turanose widersteht der Wirkung der Fermente Emulsin, Diastase, Hefesaft, Aspergillus-Mazeration; von Bierhefe wird sie äußerst langsam angegriffen. *G. Sonntag.*

L. Maquenne: Über die Stärke und ihre diastatische Verzuckerung. (Bull. Soc. Chim. Paris; Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 632—634 u. 645 bis 647.) — Verf. hat experimentell folgende Punkte festgestellt: 1. Der Stärkekleister besteht im wesentlichen aus einer vollkommenen Lösung der Amylose, verdickt durch einen unlöslichen Schleim, „Amylopektin". 2. Die im Kleister gelöste Amylose ist identisch mit der Amylocellulose; sie setzt sich zusammen aus einem komplexen Gemenge, dessen verschiedene Stufen sich durch ihre mehr oder weniger große Löslichkeit in kochendem oder überhitztem Wasser unterscheiden. Die Amylose macht zum wenigsten ein Fünftel der Gesamtstärke aus; sie ist in alkalischen Flüssigkeiten löslich, liefert nie-

mals Kleister und läßt sich nur mit Diastase verzuckern, wenn sie vorher gelöst worden ist; sie liefert endlich mit Jod eine intensivere Blaufärbung als die Gesamtstärke, deren sämtliche mikroskopische Eigenschaften sie besitzt. 3. Das Amylopektin ist ein gelatinöser Körper, unlöslich in Wasser und Kalilauge, verflüssigt sich schnell mit Diastase und scheint sich mit Jod nicht zu färben. 4. Der Kleister erleidet leicht Rückbildung; er geht in den unlöslichen Zustand zurück, durch den das rohe Stärkekorn ausgezeichnet ist. 5. Die Wirksamkeit des Malzauszugs wächst auf dem Wege der Selbstreizung d. h. durch Ruhe bei Gegenwart eines Antiseptikums oder durch beschränkten Zusatz einer starken Säure. 6. Die diastatische Verzuckerung des Stärkekleisters ist nicht begrenzt; sie vollzieht sich in zwei scharf getrennten Phasen, deren eine rasch, deren andere langsam verläuft; die beiden Perioden folgen schroff aufeinander, wenn man einen normalen Malzauszug benutzt; sie verlaufen ineinander, wenn man einen natürlich oder künstlich gereizten Malzauszug verwendet. 7. Die Verzuckerung der gereinigten Amylose geht vor sich ohne nachweisbare Bildung von Dextrinen. Diese sekundären Verzuckerungsprodukte scheinen demnach ganz aus der Lösung und unvollständigen Hydrolyse des Amylopektins herzurühren. *J. Brand.*

E. Demouissy: Über die sauren Eigenschaften der Stärke. (Compt. rend. 1906, **142**, 933—935.) — Die Versuche wurden mit Reisstärke angestellt, der durch Behandlung mit Salzsäure und darauf folgendes gründliches Auswaschen die Mineralstoffe entzogen worden waren, und deren Verhalten gegen eine Reihe von basischen Körpern geprüft. Es ergab sich, daß die Stärke alle Eigenschaften einer schwachen Säure, vergleichbar mit der Kohlensäure, aufweist und sich darin den übrigen Kohlenhydraten anschließt, indem sie ebenfalls mit Metallhydraten Verbindungen eingehen, die durch Wasser dissoziiert werden, und auch kleine Mengen von neutralen Salzen zu binden vermag. Diese Eigenschaften kommen in Betracht bei der Aufnahme der Mineralstoffe durch die Pflanzen, und besonders bei der Ansammlung von Mineralstoffen in den stärkeführenden Organen. *G. Sonntag.*

L. Maquenne und **E. Roux:** Neue Untersuchungen über die Verzuckerung durch Diastase. (Compt. rend. 1906, **142**, 1059—1065.) — Die für die Verzuckerung der Stärke günstigste Reaktion ist auch diejenige, die mit der Zeit die größte Menge Maltose gibt. Die Verzuckerung ist keineswegs begrenzt, wie man früher glaubte. Die Reaktion zerfällt in zwei Phasen; in der ersten zeigt sich eine außerordentliche Schnelligkeit der Verzuckerung, wobei 70—85 % der Stärke angegriffen werden, die zweite, alsdann eintretende, verläuft langsam innerhalb mehrerer Tage. Dieses Verhalten zeigt, daß in der rohen Stärke zwei gegen den Angriff der Amylase verschieden empfindliche Stoffe vorhanden sein müssen; der widerstandsfähigere entspricht dem Amylopektin der Verfasser. Neutrale Reaktion ist entschieden ungünstig für die Konservierung der Amylase; deshalb hört die Verzuckerung in neutraler Flüssigkeit, die oft anfangs stärker ist als in günstigster alkalischer, schneller auf und gibt niemals das Maximum an Maltose. Bei steigendem Zusatz von Säure wird die Bildung von Maltose zunächst verstärkt, dann aber aufgehalten, als ob die Säure ein Salz angriffe, dessen Säure unbeständig ist, woraus folgt, daß die Amylase im Malz wahrscheinlich an basische Substanzen gebunden ist und damit eine Art Salz bildet, das teilweise dissoziiert, aber beständiger ist, als die Amylase selbst. Die Reaktion der Malzflüssigkeiten bei der Verzuckerung ändert sich unabhängig von der Anfangsreaktion spontan und nähert sich derjenigen des reinen Malzes. *G. Sonntag.*

L. Maquenne und **E. Roux:** Über einige neue Eigenschaften des Malzextraktes. (Compt. rend. 1906, **142**, 1387—1392.) — Die Aktivität eines schnell kalt bereiteten Malzauszuges nimmt in der Ruhe zu infolge einer Autoexcitation, die mit seiner Proteolyse in Zusammenhang zu stehen scheint. Der günstige Einfluß,

den Säuren auf das Malz ausüben, rührt davon her, daß sie die Herstellung dieses neuen Gleichgewichtszustandes begünstigen. Die alkalische „optima"-Reaktion (hinsichtlich der Verzuckerungsgeschwindigkeit und der Ausbeute an Maltose) ist dieselbe für frisches wie für bereits excitiertes oder abgeschwächtes Malz. Bei der normalen Verzuckerung der Stärke ist der Vorgang so, als ob das Amylopektin allein durch eine während der Autoexcitation des Malzes ausgeschiedene Diastase angegriffen würde. Da die Umwandlung der reinen Amylose in Maltose äußerst schnell vor sich geht, so scheinen die bei der gewöhnlichen Verzuckerung zurückbleibenden Dextrine ausschließlich von dem schon verflüssigten aber noch nicht verzuckerten Amylopektin herzurühren. *G. Sonntag.*

A. Fernbach und **J. Wolff**: Über die fast vollständige Umwandlung der bei der Verzuckerung der Stärke entstehenden Dextrine in Maltose. (Compt. rend. 1906, **142**, 1216—1218.) — Maquenne und Roux haben gezeigt (Z. 1907, **13**, 637), daß unter bestimmten Neutralisationsbedingungen die Verzuckerung der Stärke durch Malzauszug außerordentlich begünstigt wird. Verff. fanden nun, daß auch ohne Neutralisierung die Bildung von Maltose mit dem Aufhören der Jodstärkereaktion durchaus nicht beendigt ist, sondern langsam weiter geht, schneller bei 50° als bei gewöhnlicher Temperatur. Die Umwandlung wird beschleunigt, wenn man allmählich Säure zusetzt und sich der Neutralität gegen Methylorange nähert, insbesondere wirkt der Säurezusatz günstig in dem Augenblicke wo alle Stärke verschwunden ist. *G. Sonntag.*

N. Castoro: Beiträge zur Kenntnis der Hemicellulosen (Zeitschr. physiol. Chem, 1906, **49**, 96—107). — Verf. verwendete bei seinen Untersuchungen die an Hemicellulosen reichen Samen von Ruscus aculeatus, ferner die Samenschalen von Pinus Cembra, Lupinus angustifolius und Lupinus albus. Es zeigte sich, daß die in den Samen von Ruscus aculeatus enthaltenen Hemicellulosen bei der Hydrolyse Mannose und Arabinose, letztere jedoch in nicht bedeutender Menge, lieferten, sie schlossen also ein Mannan und Araban ein. Diese Hemicellulosen werden bei der Keimung der Ruscussamen aufgelöst und dienen somit der Pflanze als Reservestoff. Die in den Samenschalen enthaltenen Hemicellulosen lieferten bei der Hydrolyse sämtlich Galaktose, die jedoch in zwei Fällen nur durch Darstellung ihres Oxydationsproduktes, der Schleimsäure, nachgewiesen werden konnte. Neben Galaktose erhielt Verf. aus den Samenschalen von Lupinus angustifolius und Lupinus albus Arabinose, aus denjenigen von Pinus Cembra Xylose. Man kann nicht annehmen, daß die in den Samenschalen enthaltenen Hemicellulosen als Reservestoffe dienen, denn es ist nicht bekannt, daß während des Keimungsvorganges Bestandteile der Samenschale sich an der Ernährung der Keimpflanzen beteiligen. Die Pflanzen benutzen also beim Aufbau der Samenschalen die Hemicellulosen, ohne daß letztere später noch Verwendung finden. Man kann somit in diesem Falle die Hemicellulosen nicht als „Reservecellulose" bezeichnen. *Max Müller.*

Ad. Ernest: Beitrag zur Kenntnis einiger Cellulosen. (Zeitschr. Zuckerind. in Böhmen 1906, **30**, 279; Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. und Landw. 1906, **35**, 382—383.) — Aus 1 kg ausgelaugter Zuckerrübenschnitte wurde nach Hydrolyse und Fällung mit Alkohol 41 g eines Sirups erhalten, der $[\alpha]_D = +49,7^0$ zeigte; Galaktose und Fruktose konnten nicht nachgewiesen werden. Das daraus dargestellte in Aceton unlösliche Osazon hatte den Schmelzpunkt 207°, das Hydrazon 159—160°. Ein Teil des Sirups gab nach drei Monaten Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 141° und $[\alpha]_D = 53,3^0$ zeigten. Alle diese Beobachtungen sprechen dafür, daß in dem durch Hydrolyse der Rübencellulose gewonnenen Sirup nur Glykose enthalten ist. Ebenso wurde aus Ramiecellulose nur Glykose gewonnen. *G. Sonntag.*

M. Tswett: Zur Kenntnis der Phäophyceenfarbstoffe. (Ber. Deutsch. bot. Gesellsch. 1906, **24**, 235—244.) — Verf. hat festgestellt, daß die gelbbraune Farbe der Abkochungen und Aufgüsse von Braunalgen mit Wasser, die man einem besonderen Farbstoff, dem „Phykophäin" zugeschrieben hatte, erst durch eine Oxydation von farblosen Chromogenen entsteht. Lebende Phäophyceen enthalten kein wasserlösliches Pigment. Ihre Chromatophoren sind durch Chlorophylline (α und β), Fukoxanthin, Karotin und Fukoxanthophyll gefärbt, deren Mischung die natürliche braungrüne Färbung der Algen bedingt. Das Grünwerden der Algen unter dem Einfluß verschiedener Flüssigkeiten beruht auf der Auflösung oder Zerstörung des im festen Zustande rotbraunen, in Lösung aber gelben Fukoxanthins. *G. Sonntag.*

A. und L. Lumière und Seyewetz: Einwirkung der Alaune und der Tonerdesalze auf die Gelatine. (Bull. Soc. Chim. Paris 1906, [3] **35**, 676—681; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1069.)

H. Steudel: Die Zusammensetzung der Nukleinsäuren aus Thymus und aus Heringsmilch. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 406—409.)

H. Steudel: Über die Oxydation der Nukleinsäure. I. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **48**, 425—429.)

P. A. Levene und J. A. Mandel: Darstellung und Analyse einiger Nukleinsäuren. XI. Über die Nukleinkörper des Eies des Schellfisches. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **49**, 262—265.)

P. A. Levene und J. A. Mandel: Über die Pyridinbasen der aus Fischeiern gewonnenen Nukleinsäure. (Journ. of. Biol. Chem. 1906, **1**, 425—426; Chem. Zentrbl. 1906, I, 1790.)

E. Abderhalden und A. Hunter: Weitere Beiträge zur Kenntnis der proteolytischen Enzyme der tierischen Organe. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **48**, 537 bis 545.)

Karl Mays: Zur Frage der Enzyme des Pankreas. (Zeitschr. physiol. Chem. 1907, **51**, 182—184.)

E. Pantanelli: Einfluß der Kolloide auf die Sekretion und die Tätigkeit der Invertasen. (Atti R. Acc. dei Lincei Roma 1906, [5] **15**, I, 377—385; Chem. Zentrbl. 1906, II, 143.)

Th. Bokorny: Wirkung der alkalischen Phosphate auf Zellen und Fermente. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1249—1250.)

E. de Kruyff: Die Amylasenmikroben. (Bull. du Départ. de l'agric. aux Indes néerland. 1906, **2**, 1—16; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1349.)

J. Schmidt-Nielsen: Die Enzyme, namentlich das Chymosin, in ihrem Verhalten zu konzentriertem elektrischen Lichte. 2. Mittlg. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. 1906, **8**, 481—488; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1134.)

W. Greshoff: Über die Verteilung der Blausäure im Pflanzenreiche. (Arch. Pharm. 1906, **244**, 397—400.)

A. Harden und G. St. Walpole: Chemische Wirkung des Bacillus lactis aerogenes (Escherich) auf Glykose und Mannit, Produktion von 2,3-Butylenglykol und Acetylmethylcarbinol. (Proc. Roy. Soc. London 1906, **77**, B, 399—405; Chem. Zentrbl. 1906, 1560—1561.)

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

Oreste Carrasco: Über eine neue Methode zur Elementaranalyse der organischen Substanzen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 1905, [5] **14**, II, 608—612.) — Die in der folgenden Arbeit beschriebene Methode hat Verf. bereits am 30. Juli 1904 in einem versiegelten Schreiben niedergelegt, aber erst in der Sitzung vom 19. November 1905 bekannt gegeben. Bei derselben wird das Verbrennungsrohr statt von außen, im Innern durch den elektrischen Strom erhitzt, während die

sonstigen Wasch- und Absorptionsapparate unverändert beibehalten werden können. Man bringt in das Verbrennungsrohr, dessen eines Ende etwas aufgeblasen ist, etwa 20 g gepulvertes Kupferoxyd und führt längs seiner Achse ein ebenfalls schwer schmelzbares Glasröhrchen ein, das etwa 23 cm lang ist und einen äußeren Durchmesser von 5 mm hat. Dieses Röhrchen ist auf die Länge von 8 cm eng mit einem Platincylinder bekleidet, der an seinem Anfang ein kleines Häkchen trägt. Außerdem ist es in seiner ganzen Länge mit einem Platindraht von $1^1/_2$—2 mm Durchmesser umschlängelt, dessen eines Ende unten an einem Häkchen des Röhrchens befestigt und dessen anderes Ende an einen zweiten Platin- oder Silbercylinder geknüpft ist. Die beiden Platin- bezw. Silbercylinder sind miteinander durch einen kleinen Gummischlauch verbunden. Das Röhrchen dient einmal zum Eintritt des Sauerstoffes in das Verbrennungsrohr, ferner zum Ein- und Austritt des elektrischen Stromes und schließlich als Halt für den Platiniridiumdraht. Der Stopfen des Verbrennungsrohres trägt in zwei Öffnungen einmal das oben beschriebene Röhrchen und ferner ein Entwickelungsrohr. Bei einer Verbrennung selbst verfährt man in der Weise, daß man zunächst den ganzen Apparat glüht, dann das Verbrennungsrohr mit dem das oben beschriebene Röhrchen tragenden Stopfen schließt, den elektrischen Strom durchleitet und mit einem Bunsen-Brenner das auf dem Boden des Verbrennungsrohres befindliche Kupferoxyd erhitzt. Man läßt gleichzeitig einen Sauerstoffstrom durch den Apparat streichen und wägt inzwischen, während der Apparat abkühlt, die Substanz und die Absorptionsapparate. Zum Glühendmachen der Spirale ist ein Strom von wenigstens 3 Amp. und 20 Volt erforderlich. Man verwendet zur Analyse, wie auch sonst, 0,12—0,15 g Substanz, läßt sie in das Verbrennungsrohr fallen, mischt durch Schütteln mit dem Kupferoxyd, verschließt, verbindet mit den Absorptionsapparaten, läßt ziemlich rasch Sauerstoff durchstreichen und bringt die Spirale zum Glühen. Die Substanz verbrennt glatt in etwa 15 Minuten, sodaß die ganze Operation, einschließlich der Wägungen, kaum eine Stunde dauert. Die Methode eignet sich für alle organischen Verbindungen, auch für stickstoffhaltige. Nur muß man bei Nitroverbindungen, um nicht zu hohe Zahlen für Kohlenstoff zu erhalten, vor den Absorptionsapparaten ein U-Rohr einschalten, das mit Bleidioxyd gefüllt und auf 160—180° erhitzt wird. Analog verfährt man bei halogen- und schwefelhaltigen Verbindungen. Zum Schluß teilt Verf. noch Beleganalysen mit, die die Anwendbarkeit der Methode für Verbindungen wie Salicylsäure, Benzoesäure, Weinsäure, Naphtalin, Pikrinsäure etc. erweisen. W. *Roth.*

Oreste Carrasco und **Giuseppe Plancher:** Neue Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Substanzen durch Glühen mit Elektrizität. II. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 1905, [5] **14**, II, 613—618.) — Die im vorstehenden Referat beschriebene Methode hat sich im zweijährigen Gebrauch bewährt und hat noch wesentliche Verbesserungen erfahren. Der Apparat wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf Berlin N 4 hergestellt. Erforderlich ist ein elektrischer Strom von $3^1/_2$—4 Amp. und etwa 20 Volt. Das in der Figur 10 bezeichnete innere Rohr besteht aus zwei Metallteilen, an dem oberen derselben a ist ein Silberdraht, 23 cm lang mit einem Durchmesser von etwa 1,5 mm, angelötet, der an seinem Ende ein Platinhäkchen trägt. Dieses dient als Reophor und zum Zuleiten des Sauerstoffes. Ferner ist es mittels eines starken Gummischlauches mit dem unteren Metallteil b verbunden, der seitlich das Entwickelungsrohr für die Verbrennungsprodukte trägt. In seinem Innern befindet sich ein Porzellanrohr c, das die beiden Metallteile a und b isoliert. Zwischen den beiden Häkchen ist eine Platiniridiumspirale e um das Rohr gewickelt, die von dem Porzellanrohr durch Brückchen ferngehalten wird. Das Stativ steht auf drei Füßen, auf zwei derselben befinden sich die Stromklemmen, auf dem dritten ein Rheostat. In dem hohlen Stativarm ist ein

gläsernes oder kupfernes Zuleitungsrohr für den Sauerstoff angebracht. Bei vorsichtiger Regulierung des Glühens des Drahtes, des Sauerstoffstromes und des Erhitzens erhält man mit der Methode stets gute Resultate. Statt Kupferoxyd wendet man bei schwer verbrennbaren Substanzen Bleichromat an und schiebt bei Gegenwart von Stickstoff, Halogen oder Schwefel zweckmäßig ein Bleidioxydrohr ein. Man kann

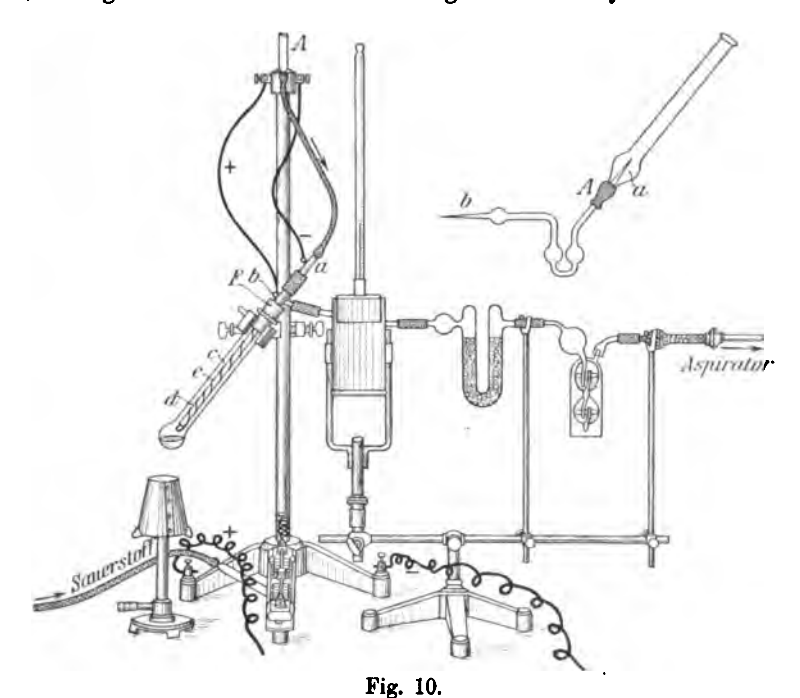


Fig. 10.

dieses Rohr etwa zu 15 Verbrennungen benutzen, während der Draht noch weit länger verwendbar ist, ohne zu brechen. Verff. beschreiben schließlich noch eine besondere Form eines Kugelröhrchens A zum Abwiegen von flüchtigen Flüssigkeiten. Bei Verbrennung derartiger Körper ist das Verbrennungsrohr zweckmäßig am unteren Ende a etwas ausgezogen und die Flüssigkeit, wie z. B. Benzol, wird aus dem Wägeröhrchen direkt in dasselbe eingeführt. *W. Roth.*

A. Stutzer: Die Ermittelung des Gehaltes der Futtermittel an verdaulichem Eiweiß. (Journ. Landw. 1906, **54**, 235—256.) — Die Arbeit, welche einen Überblick über den Stand der Untersuchungen betreffs der Ermittelung des Gehaltes der Futtermittel an verdaulichem Eiweiß geben soll, behandelt zunächst die Trennung des Proteins vom Nichtprotein. Im allgemeinen hat sich die Verwendung von Kupferhydroxyd hierbei bewährt. Es ist nebensächlich, ob das Kupferhydroxyd als solches nach der ursprünglichen Vorschrift des Verf.'s angewendet wird, oder ob die Ausscheidung in der zu untersuchenden Masse durch Zusatz von Kupfersalzlösung und Natronlauge herbeigeführt wird. Zur Beseitigung des eiweißlösenden Einflusses von etwa entstehendem K_2HPO_4 muß bei der Anwendung von Kupferhydroxyd etwas Alaunlösung zugefügt oder bei Benutzung getrennter Lösungen von Kupfersulfat und Natronlauge nur soviel der letzteren zugesetzt werden, daß in beiden Fällen die Flüssigkeit schwach sauer reagiert. Verf. verwendet auf 1 g Futtermittel 100 ccm Wasser und je 20 ccm einer 10 %-igen Lösung von kryst. Kupfersulfat und einer 2,5 %-igen Natronlauge. Bei diesem Verfahren findet jedoch keine quantitative Tren-

nung von den Peptonen statt, da diese nur teilweise gefällt werden. Zur Bestimmung des verdaulichen Proteins empfiehlt Verf. nicht käufliches Pepsin, da dieses in seiner Wirkung zu verschieden ist, sondern einen Magensaft, welcher durch Ausziehen von Magenschleimhaut mit Salzsäure hergestellt ist (vgl. das zweitfolgende Referat). Auf 2 g des Untersuchungsmaterials verwendet Verf. 500 ccm dieses Saftes, welche er 48 Stunden einwirken läßt bei allmählicher Steigerung des Salzsäuregehaltes bis zu 1 % HCl. Da indessen diese Verhältnisse von den bei der Verdauung im tierischen Organismus vorhandenen wesentlich verschieden sind, so müssen die Untersuchungen über die natürliche Verdauung, d. h. die Pepsin-Pankreas-Wirkung, wieder aufgenommen werden unter Benutzung eines Magensaftes von nicht mehr als 0,2 % HCl-Gehalt und eines Bauchspeichels mit 0,2 % Na_2CO_3, zumal da durch neue Versuche, bei denen die Magensaftlöslichkeit des Kotes bestimmt wurde, festgestellt ist, daß die natürliche Verdauung der Proteinstoffe sich nicht immer mit der Menge des pepsinlöslichen Stickstoffes deckt. Zur Bestimmung der verdaulichen Eiweißstoffe ist es aber auch notwendig, ein Verfahren zu kennen zur Ermittelung der stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukte des Kotes, bei welchem die verdaulichen aber nicht verdauten Kotteile nicht angegriffen werden. *A. Scholl.*

W. Rothe, H. Wangnick und **A. Stutzer**: Neue vergleichende Untersuchungen über die natürliche und die künstliche Verdauung der Proteinstoffe. (Journ. Landw. 1906, **54**, 257—264.) — Die Versuche sind angestellt mit Kaninchen, welchen Kleie und Wiesenheu verabreicht wurde. Zur künstlichen Verdauung wurde nur Magensaft verwendet, zur Bestimmung der natürlichen Verdauung wurde der Kot mit Magensaft behandelt. Die Versuche ergaben, daß unter den obwaltenden Verhältnissen die natürliche und die künstliche Verdauung einander gleich waren. *A. Scholl.*

A. Stutzer, H. Wangnick und **W. Rothe**: Versuche über eine weitere Vereinfachung der Bestimmung des pepsinlöslichen Stickstoffes der Futtermittel. (Journ. Landw. 1906, **54**, 265—272.) — Da nach Versuchen der Verff. die käuflichen Pepsinpräparate hinsichtlich ihrer Wirkung nicht mit selbstbereitetem Magensaft konkurrieren können, so benutzen Verff. nur letzteren. Da aber die Filtration der Flüssigkeit bei schleimgebenden und stärkereichen Stoffen Schwierigkeiten macht, so schlagen Verff. jetzt vor, an Stelle von 500 ccm des Magensaftes ursprünglicher Konzentration 250 ccm eines doppelt so stark hergestellten anzuwenden. Die abpräparierte Schleimhaut von mindestens 6 frischen Schweinemagen wird zerschnitten und in eine Flüssigkeit gebracht, welche soviel Salzsäure enthält, als 0,2 % HCl entspricht, wobei auf jeden Magen 2,5 l dieser Flüssigkeit genommen werden. Nach 24-stündigem Stehen an einem kühlen Orte unter häufigerem Umschütteln wird der Saft durch Flanell koliert und durch Papier filtriert. Als Konservierungsmittel dient Chloroform in geringem Überschuß. Andere Konservierungsmittel (Thymol, Karbolsäure, Salzsäure) boten keine Vorteile. Da auch sonstige Abänderungen des Verfahrens, nämlich Vorbehandlung mit Alkohol und Äther, Bewegung der Flüssigkeit während der Einwirkung, Vorbehandlung mit einer 0,3 %-igen Sodalösung und Abkürzung der Wirkungsdauer einen günstigen Erfolg nicht hatten, so empfehlen die Verff., das Verfahren abgesehen von der Konzentrationsänderung des Magensaftes für die gewöhnlichen Futtermittel in der ursprünglichen Weise beizubehalten. *A. Scholl.*

P. Salecker und **A. Stutzer**: Untersuchungen über eine durch verschiedene Einflüsse bewirkte Verminderung der Verdaulichkeit von Eiweißstoffen. (Journ. Landw. 1906, **54**, 273—282.) — Der Einfluß von Wärme auf die künstliche Verdaulichkeit von Eiweißstoffen mit Pepsin-Salzsäure wurde von den Verff. an Hühnereiweiß, Bierhefe und Lupinensamen geprüft, welche

bei verschiedenen Temperaturen in Luft, Leuchtgas- und Sauerstoffatmosphäre getrocknet waren. Die Eiweißstoffe verhielten sich sehr verschieden, Hühnereiweiß wurde schon durch längeres Erwärmen auf 40° erheblich schwerer verdaulich, während die Verdaulichkeit von Bierhefe erst bei höherer Temperatur, diejenige von Lupinensamen überhaupt nicht wesentlich abnahm. Die Gegenwart von Sauerstoff scheint einen erheblichen Einfluß nicht auszuüben, auch bei der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf im Autoklaven nach vorherigem Abblasen der Luft wurden die Eiweißstoffe schwerer verdaulich gemacht. Des weiteren bestätigen Verff. die von anderen Beobachtern bereits festgestellte verdauungshemmende bezw. Stickstoffsubstanz unlöslich machende Wirkung des Torfes. Auch die Angaben von Lepierre, daß die mit Formaldehyd behandelten Eiweißstoffe zwar unlöslich in Wasser, Kochsalz- und Sodalösung, aber nicht unverdaulich werden, fanden die Verff. bestätigt. *A. Scholl.*

F. Sachs: Über den Wert der verschiedenen Farbenreaktionen zum Nachweise der Pentosen. (Biochemische Zeitschrift 1906, **1**, 383—398.) — Die Pentosenausscheidung durch den Harn spielt in der Praxis eine wichtige Rolle, weil sie Diabetes vortäuschen kann; es ist daher für den Arzt wichtig, ein Reagens zu besitzen, mit dem er in einfacher Weise Pentosen von Glukose zu unterscheiden vermag. Verf. hat die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Farbenreaktionen nachgeprüft und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: Wenig empfehlenswert sind die Phloroglucin-Probe, die Prüfung mit Anilinacetatpapier und das Verfahren von Jolles, befriedigende Resultate liefern dagegen die drei Orcinreaktionen in der ursprünglichen Ausführung von Tolleus, der Abänderung von Bial und von Neumann. Die Neumann'sche Probe ist die schärfste, sie wird in folgender Weise angestellt: 10 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 5 ccm Eisessig und einigen Tropfen einer 5%-igen alkoholischen Orcinlösung versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Alsdann setzt man tropfenweise unter Umschütteln konzentrierte Schwefelsäure zu, bis ein deutlicher Farbenton bestehen bleibt. Arabinose gibt Violettfärbung, Xylose Violettblaufärbung, Glukuronsäure Grün- oder Grünblaufärbung, Glykose Braunrotfärbung; charakteristisch sind auch die Absorptionsstreifen im Spektrum. Bei nachträglichem Wasserzusatz bleibt die Farbe bei den Pentosen bestehen, während sie bei der Glukuronsäure in Rot umschlägt. Der Hauptwert ist bei der Prüfung auf Pentosen auf den intensiven Absorptionsstreifen rechts von der Linie D zu legen. — Es empfiehlt sich, außer dieser auch noch eine der beiden anderen Orcinreaktionen zur Sicherung des Nachweises heranzuziehen. *H. Grosse-Bohle.*

R. Fanto: Über Säurezahlen. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1856 bis 1857.) — Verf. wendet sich gegen die wenig einheitliche, unwissenschaftliche und zum Teil unrichtige Art, wie die Säurezahlen zum Ausdruck gebracht werden, und empfiehlt als das Einfachste und auch theoretisch Richtigste, die Säurezahlen oder Grade durch die maßanalytisch direkt ermittelbaren Mengen des ionisierbaren und ionisierten Wasserstoffs auszudrücken und zu sagen: Die Säurezahl eines Stoffes beträgt x mg, d. h. in 100 ccm oder 100 g des betreffenden Stoffes sind x mg $H^{\cdot}$ enthalten. Die Verseifungszahlen wären dann durch die ermittelte Menge OH' auszudrücken, und zwar für 1 g, da sie sonst unverhältnismäßig groß ausfallen würden. *G. Sonntag.*

F. Tocher: Nachweis von Citraten und Tartraten. (Pharm. Journal 1906, **23**, 87.) — Alkalitartrat gibt mit Kobaltsalzen eine klare rote Lösung, die durch einen Überschuß von Alkali farblos, dann beim Kochen tief blau wird. Beim Abkühlen verschwindet die blaue Farbe wieder und tritt beim Erwärmen von neuem auf. Setzt man zu einer mit Alkalicitrat vermischten Kobaltsalzlösung überschüssiges Alkali, so entsteht sofort eine blaue Lösung. Anorganische Säuren geben diese Reaktion nicht. Die tiefblaue Farbe von Kobaltsilikat geht beim Kochen der Lösung

in helle Purpurfarbe über. Kobaltphosphat gibt mit Sodalösungen eine weißliche, feste gelatinöse Masse, Kobaltcyanid dunklen Niederschlag und gefärbte Lösung. Die gewöhnliche Wirkung des Zusatzes von überschüssiger Sodalösung zu den anorganischen Kobaltsalzen ist die Fällung des blauen Hydrats, dessen Farbe beim Schütteln oder Kochen in verschiedene dunklere Schattierungen übergeht. — Die Wirkung von Kobaltsalz und Alkali auf 14 verschiedene organische Säuren war ähnlich der anorganischer Säuren, nämlich blaue Niederschläge. Ausnahmen machen Gallussäure, Gerbsäure, Karbolsäure, die purpurne Lösungen bezw. weinrote oder grünliche Niederschläge liefern, und Äpfelsäure, die in der Kälte eine der mit Citronensäure erhaltenen ähnliche blaue Lösung gibt. Bernsteinsäure gibt keine Reaktion. *G. Sonntag.*

W. McKim Mariot und **C. G. L. Wolf:** Die Bestimmung von kleinen Eisenmengen. (Journ. of Biol. Chem. 1906, **1**, 451—461; Chem. Zentralbl. 1906, II, 460.) — Zur kolorimetrischen Bestimmung wird der mit Salzsäure versetzten Lösung Rhodanammonium und Aceton zugefügt; als Vergleichslösung dient eine gleichartige Lösung mit 0,01 mg Eisengehalt im ccm. Eine Lösung von 0,02 mg Eisen mit 0,25 g Rhodanammonium in 50 ccm Wasser ergab eine blasse Strohfarbe, schwache Rosafärbung tritt erst bei einem Gehalt von 0,1 mg Eisen ein. 0,001 mg Eisen kann nachgewiesen werden, wenn 10 ccm Wasser mit dieser Menge und 0,25 g Rhodanammonium mit 40 ccm Äther ausgeschüttelt werden. 0,0005 mg Eisen in demselben Volum der Lösung kann noch leicht nachgewiesen werden, wenn 25 ccm wässeriger Lösung, Säure und Rhodanammonium enthaltend, mit 40 ccm Aceton verdünnt werden. Der Unterschied zwischen 0,025 mg und 0,027 mg ist sehr deutlich, wie auch zwischen 0,002 mg und 0,003 mg Eisen. Der störende Einfluß der Phosphate kann durch Erhöhung der Konzentration der Salzsäure vollkommen vermieden werden. *G. Sonntag.*

A. Mouneyrat: Verfahren zum Nachweis von Eisen in lebenden Geweben. (Compt. rend. 1906, **142**, 1572—1573.) — Für die Forschung über das physiologische Verhalten des Eisens ist Grundbedingung die Anwendung eines Nachweisverfahrens, das mit Sicherheit die Beantwortung der Frage gestattet, ob das Eisen ein normaler Bestandteil der Zellen ist. Verf. benutzt das nachstehende Verfahren zur Zerstörung von Geweben, durch das jedes zufällige Hineinbringen von Eisen vermieden wird. Die Zerstörung erfolgt durch Schwefelsäure, die durch Destillation, wobei die ersten und letzten Anteile verworfen werden, gereinigt ist. Das Gewebe wird mit einem Platinmesser zerkleinert, in einer Platinschale getrocknet und zerstört, die Schwefelsäure verjagt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und im Sauerstoffstrom völlig verascht. Die Asche wird in Salzsäure gelöst, die aus mehrfach umkrystallisiertem Kochsalz mit der gereinigten Schwefelsäure bereitet wurde. In der Lösung wird das Eisen nach dem früher angegebenen Verfahren (**Z.** 1907 **14**, 226.) bestimmt. *G. Sonntag.*

C. Reichard: Über zwei neue Farbenreaktionen der Salpetersäure. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 790—791.) — Die eine dieser Reaktionen stützt sich auf die Anwesenheit eines Glykosides, des Arbutins. Wird eine geringe Menge von reinem Arbutin auf einer Glas- oder Porzellanplatte mit einer Spur Salpetersäure befeuchtet, so färbt sich die vorher weiße Masse intensiv gelb. Werden an Stelle der freien Salpetersäure Nitrate angewendet und die Mischung mit Wasser befeuchtet, so erfolgt keine Reaktionsfärbung. Um eine solche hervorzurufen, ist es nötig, Säure zuzusetzen; dabei ist die Konzentration von Wichtigkeit, verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure haben fast gar keine Einwirkung. Handelt es sich bei der Ausführung der Reaktion daher um freie Salpetersäure, so ist entweder, falls nicht deren Konzentration an sich schon eine Gelbfärbung erzeugt, das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure hinzuzufügen, oder es ist noch sicherer, die verdünnte

Säure mit Laugen oder Ammoniak zu neutralisieren und dem Verdampfungsrückstande Arbutin und konzentrierte Schwefelsäure zuzusetzen. Handelt es sich um Nitrate in Lösung, so ist entweder das gleiche Verfahren, wie bei verdünnter Salpetersäure. einzuschlagen, oder aber es ist besser, die Nitratlösung zu verdunsten und den Rückstand mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure zu behandeln. Die erzeugte gelbe Farbe ist einige Tage beständig; wenn man die schwefelsäurehaltige Lösung von einem Streifen Filtrierpapier aufsaugen läßt, kann sie etwa 1 Woche lang unverändert gehalten werden. Von 40 %-iger Kalilauge wird der gelbe Filtrierpapierstreifen stark rotgelb (namentlich am Rande) gefärbt, wenn er von Salzsäure herrührt. Bei Schwefelsäure brachte Ammoniak keine starke Änderung der gelben Färbung hervor, nur die Mitte färbte sich schwach violett. Unter den entwickelten Bedingungen liefern etwa noch 0,15 mg KNO_3, entsprechend etwa 0,1 mg HNO_3 eine deutlich erkennbare Gelbfärbung. — Die zweite Reaktion setzt die Anwesenheit des Berberins voraus; sie tritt selbst bei hoher Konzentration der angewendeten Säure in der Kälte nicht ein. Man führt sie folgendermaßen aus: Eine geringe Menge von salzsaurem Berberin wird auf einer glasierten Porzellanplatte mit 1 Tropfen etwa 20 %-iger Schwefelsäure angefeuchtet, wobei sich eine gelbe Lösung des Alkaloidsalzes bildet. Erwärmt man nun langsam und ganz gelinde, so geht die gelbe Farbe in eine intensive rotbraune über, welche bei Anwendung starker Konzentration stellenweise fast schwarz erscheint. Beim Trocknen mit oder ohne Zufuhr von Wärme erhält man einen Rückstand von der gleichen Färbung; letztere ist völlig konstant und das Reaktionsprodukt läßt sich unbegrenzt aufbewahren. Wird die 20 %-ige Säure um das 10-fache mit Wasser verdünnt, so liefert ein Tropfen der verdünnten Säure ebenfalls eine deutliche, wenn auch schwächere Rotfärbung; durch wiederholten Zusatz einzelner Tropfen der verdünnten Salpetersäure kann man so die Salpetersäure auch bei sehr starker Verdünnung nachweisen. Ganz sicher aber geschieht dieses, und zwar schon in der Kälte, wenn man zu dem mit verdünnter Salpetersäure angefeuchteten Berberinchlorhydrate 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzufügt, worauf der Farbenwechsel augenblicklich stattfindet. Bei Verwendung von Schwefelsäure darf übrigens nicht erwärmt werden. Diese Reaktion ist weit empfindlicher als die mit Arbutin. Wird eine 1 %-ige Lösung von Kaliumnitrat hergestellt und von dieser 1 Tropfen, enthaltend etwa 0,357 mg KNO_3 (0,222 mg HNO_3) entnommen und zu etwas Berberinchlorhydrat gebracht, so ruft etwas konzentrierte Schwefelsäure in dieser Mischung sofort eine tief rotbraune Färbung hervor. Demnach ist die Empfindlichkeit dieser Reaktion den besten bekannten Farbenreaktionen der Salpetersäure gleichwertig. Bei Verwendung von 25 %-iger Salzsäure statt Schwefelsäure tritt die tiefrotbraune Färbung bei gelindem Erwärmen ein. 30 %-ige Essigsäure ruft beim Erhitzen eine merkwürdig violettblaue Färbung des Trockenrückstandes hervor. *C. A. Neufeld.*

Robert Cohn: Über die Entfärbung einer schwach alkalischen Phenolphthaleinlösung durch Alkohol. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1389—1390.)

O. Frey: Stativ zur Befestigung der Schmelzpunktröhrchen für Bestimmungen im Anschütz-Roth'schen Apparat. (Zeitschr. Österr. Apoth.-Ver. 1906, **44**, 304; Chem. Zentrbl. 1906, II, 190.)

E. Bruce Warren: Ein verbesserter Extraktionskolben. (Chem. News 1906, **93**, 228; Chem. Zentrbl. 1906, II, 289—290.)

Butter, Speisefette und Öle.

E. Molinari und **E. Soncini:** Konstitution der Ölsäure und Einwirkung von Ozon auf Fette. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 2735—2744.) — Für ihre Versuche haben die Verff. Öl aus dem Leinsamen pressen lassen, und erhielten sie durch Verarbeitung dieses reinen Öles nach einem von dem üblichen etwas

abweichenden Verfahren die ungesättigten Säuren. Die Mischung dieser Säuren gab eine Durchschnittsjodzahl von 192. Hätte die Mischung nur Linolsäure enthalten, so wäre die Jodzahl höchstens 181 gewesen; es sind sonach in den Säuren des Leinöls auch noch ungesättigte Säuren mit dreifacher Bindung enthalten, deren Jodzahl 270 ist. Die aus dem Leinöl erhaltenen gesättigten Fettsäuren binden kein Ozon, während die ungesättigten Ozon quantitativ aufnehmen. Das gebundene Ozon steht im Verhältnis zur Anzahl der Doppelbindungen. Verff. haben die Einwirkung von Ozon auf Lein-, Mais-, Ricinus-, Oliven-, Rüböl studiert und gefunden, daß alle diese Öle in größerer oder kleinerer Menge Ozon aufnehmen. Man kann also ebenso von einer Ozonzahl wie von einer Jodzahl sprechen und die Kenntnis dieser neuen Konstanten ermöglicht die praktische Unterscheidung der verschiedenen Ölsorten. Die Ozonaufnahme des Öles wurde durch die Gewichtszunahme des Öles an sich, oder bei gewissen Ölen durch die Gewichtszunahme der Lösung in Essigsäure oder in Hexan ermittelt. Das verwendete Leinöl hatte die Jodzahl 171 und, da 2 Atome Jod einem Molekül Ozon entsprechen, die theoretische Ozonzahl 32,3; gefunden wurde 30. Um Ozon quantitativ zu bestimmen, verwendeten Verff. als Ozonabsorptionsmittel Olein, welches ohne Verwendung eines Lösungsmittels große Mengen Ozon aufzunehmen imstande ist. Die Gewichtszunahme entspricht der absorbierten Ozonmenge. Setzt man Ölsäure mit oder ohne Lösungsmittel der Einwirkung von ozonhaltender Luft aus, so entsteht ein Ölsäureozonid, eine dickflüssige, fast farblose, durchsichtige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und kein Jod aufnimmt. Bis 80—90° ist das Produkt beständig, zersetzt sich aber bei höherer Temperatur. Auf Fehling'sche Lösung hat es nur eine schwach reduzierende Wirkung und wird durch wässerige Alkalien schon in der Kälte zersetzt. Verff. machen Angaben über die sich bildenden Zersetzungsprodukte des Ozonids auf trockenem und nassem Wege, aus denen sich ergibt, daß die Doppelbindung der Ölsäure genau in der Mitte der Normalkette zwischen dem neunten und zehnten Kohlenstoffatom liegt, dieser also die Konstitution $CH_3 . [C_2H_2]_7 . CH : CH . [CH_2]_7 . COOH$ zukommt. Das Ozonid hat die Zusammensetzung $CH_3 . [CH_2]_7 . CH . CH . [CH_2]_7 . COOH$.
O.O.O

A. Hasterlik.

A. Windaus und **A. Hauth**: Über Stigmasterin, ein neues Phytosterin aus Calabar-Bohnen. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 4378—4384.) — Ein aus Calabarbohnen von E. Merck nach dem Verfahren von Hesse dargestelltes Phytosterin wurde auf Einheitlichkeit geprüft und zwar durch Schütteln mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen von Lösungsmitteln und Bestimmen des Schmelzpunktes des ungelöst bleibenden; hierbei wurden nacheinander die Schmelzpunkte 131—135°, 134—142°, 138—143°, 140—144° gefunden. Auch durch wiederholtes Acetylieren und Verseifen konnten konstant schmelzende Präparate nicht erhalten werden. Dies gelang erst mit Hilfe der Bromadditionsprodukte der Acetylester. Bei deren Bromierung entstehen nämlich zwei verschiedene Bromide, von denen das eine ziemlich leicht, das andere fast gar nicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, Äther löslich war, wodurch sie getrennt werden konnten. Durch Reduktion mit Zinkstaub oder Natriumamalgam wurden die ungesättigten Acetate und aus diesen die Alkohole von konstantem Schmelzpunkt erhalten, die sich wie reine, einheitliche Körper verhalten. Der Alkohol aus dem leicht löslichen Bromid besitzt den Schmelzpunkt 136—137° und ist identisch mit dem Phytosterin aus Weizenkeimlingen (Sitosterin), zu etwa 80 % in dem Rohphytosterin enthalten, mit der Formel $C_{27}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{46}O$; er addiert ein Molekül Brom. Der Alkohol aus dem schwer löslichen Bromid schmilzt bei 170°. Sein Acetylester addiert 2 Moleküle Brom. Verff. schlagen den Namen Stigmasterin für diesen bisher nicht bekannten Alkohol vor; die Analysen führten zu der Formel $C_{30}H_{48}O$ (oder $C_{30}H_{50}O$). Das Stigmasterin krystallisiert mit

1 Molekül Krystallwasser, ist mit dem Phytosterin isomorph und bildet damit Mischkrystalle. Es ist selbst unter dem Mikroskop nur schwer von Phytosterin zu unterscheiden und gibt dieselben Farbenreaktionen. Zur Untersuchung, ob das Stigmasterin nur in den Calabarbohnen vorkommt, wurden das Phytosterin aus Weizenkeimlingen und das des Rüböls herangezogen. Ersteres ist identisch mit dem Hauptanteil des Phytosterins der Calabarbohnen, enthält kein Stigmasterin und ist ein einheitlicher Körper. Letzteres ist dagegen ein Gemisch von Phytosterinen mit einer und mit zwei Doppelverbindungen; sein Acetat liefert ebenfalls ein leicht lösliches Dibromacetat und ein schwer lösliches Tetrabromacetat. — Sollte das Stigmasterin in einigen Pflanzenölen konstant vorkommen, in anderen fehlen, so könnte dies vielleicht von praktischer Bedeutung für die Unterscheidung verschiedener Pflanzenöle werden.

G. Sonntag.

M. Siegfeld: Über den Einfluß der Cocoskuchenfütterung auf die Zusammensetzung des Butterfettes mit besonderer Berücksichtigung der Polenske'schen Zahl. (Milchwirt. Zentrbl. 1906, 2, 289—295.) — Nach den bisher gemachten Erfahrungen verhält sich bei Verfütterung eines fettreichen Futtermittels an Milchkühe das Milchfett genau so, als ob es mit dem betreffenden Fette gemischt wäre. Über den Einfluß der Cocoskuchenfütterung auf die Zusammensetzung des Butterfettes unter besonderer Berücksichtigung der Polenske'schen Zahl hat bisher nur Lührig eingehende Untersuchungen angestellt (**Z.** 1906, **11**, 11). Die vorliegende Mitteilung des Verf.'s ist sonach nur eine Bestätigung der von Lührig mitgeteilten Resultate. Die Versuchstiere waren fast sämtlich frischmelkende Kühe, die Versuchsdauer betrug 2 Monate. Es wurde eine bis zur 4. Woche ansteigende, von da ab absteigende Menge von Cocoskuchen verfüttert, so daß in der 8. Woche die Fütterung dieselbe war wie vor Beginn des Versuches. Von der gemischten Milch sämtlicher Kühe wurden wöchentlich zwei Proben entnommen, im Laboratorium entrahmt und verbuttert und in der Butter die Reichert-Meißl'sche Zahl, die Polenske'sche Zahl, die Jodzahl, Verseifungszahl und das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren bestimmt. Die vor Beginn der Cocosfütterung gewonnene Butter hatte eine recht hohe Reichert-Meißl'sche Zahl, im Verhältnis dazu war die Polenske'sche Zahl niedrig, wenigstens niedriger, als sie bei den meisten anderen Buttern mit ähnlicher Reichert-Meißl'scher Zahl gefunden wird. Außerdem war im Verhältnis zur Reichert-Meißl'schen Zahl das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren ziemlich hoch und dementsprechend auch die Verseifungszahl niedrig. Ein Einfluß der Cocosfütterung auf die Reichert-Meißl'sche Zahl war nicht zu erkennen. Dieselbe sank wohl während der Versuchsdauer etwas, aber doch nur um den verhältnismäßig geringen Betrag von zwei Einheiten. Etwas stärker wird die Polenske'sche Zahl beeinflußt, aber auch diese Beeinflussung ist keine nennenswerte, und wenn nicht weitere Versuche stärkere Erhöhungen ergeben, wird man sagen können, daß die Brauchbarkeit der Polenske'schen Methode durch die Cocosfütterung nicht beeinträchtigt wird. In weit stärkerem Maße wird das mittlere Molekulargewicht der nicht flüchtigen Fettsäuren, die Jodzahl und die Verseifungszahl beeinflußt. Die ersten beiden sinken infolge der Cocoskuchenfütterung, die Verseifungszahl steigt. Alles in allem verhält sich das Butterfett, wie es schon frühere Erfahrungen zeigten, so, als wenn es mit Cocosfett gemischt wäre. Die Versuchsergebnisse haben für die praktische Analyse den Wert, darauf hingewiesen zu haben, daß die von Polenske aufgestellte Tabelle revisionsbedürftig ist und die Grenzen erweitert werden müssen. Für die Unbrauchbarkeit des mittleren Molekulargewichtes der flüchtigen Fettsäuren, der Verseifungszahl und der „Differenz" ergab sich nichts Neues.

A. Hasterlik.

Über die Zusammensetzung der niederländischen Butter, herstammend aus der Staatskontrolle unterstellten Molkereien. (Heraus-

gegeben von der Reichsmolkereiversuchsstation zu Leyden (Dr. van Sillevoldt) im Auftrage der Generaldirektion für Landwirtschaft im Ministerium für Waterstaat, Handel und Gewerbe. Juli 1907. (Im Haag, Gebr. J. & H. van Langenhuysen, 1907.) — Die Ergebnisse für den Monat Juli 1907 waren folgende:

Juli 1907.

Provinz (Butter-Kontrollstation)	Zahl der untersuchten Proben	Reichert-Meißl'sche Zahl										Die Butterproben mit Reichert-Meißl'schen Zahlen unter 24 entstammten:
		20—22	22—23	23—24	24—25	25—26	26—27	27—28	28—29	29—30	30 u. höher	
Drenthe (Assen)	170	—	—	—	—	19	54	55	33	7	2	—
Süd-Holland (s'Gravenhage) .	98	—	—	—	1	—	3	26	29	23	16	—
Groningen (Groningen) . . .	80	—	—	—	—	—	11	19	23	18	9	—
Gelderland-Overijssel (Deventer)	298	—	—	--	2	5	24	50	141	71	5	—
Friesland (Leeuwarden) . . .	246	—	—	—	—	—	4	24	119	84	15	—
Nord-Brabant (Eindhoven) . .	394	—	—	—	—	—	5	21	95	176	97	—
Limburg (Maastricht)	778	—	—	—	—	—	6	53	241	319	159	—
Seeland (Middelburg)	22	—	—	1	1	3	8	3	5	1	—	1 Molkerei
Zusammen	2086	—	—	1	4	27	115	251	686	699	303	1 Molkerei

A. Behre.

R. Racine: Casein als Verfälschungsmittel für Butter. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1906, **12**, 169—170.) — Eine holländische Butter enthielt: Casein 5,49 %, Mineralstoffe 0,77 %, Wasser 24,73 %, Fett 69,01 %; die Butter war also mit Casein und Wasser verfälscht. Diese Art der Verfälschung holländischer Butter ist z. T. an die Stelle derjenigen mit Fremdfetten getreten, da die letztere nachgelassen hat, seitdem aus den ständigen Veröffentlichungen der holländischen Butterkontrolle hervorgeht, daß Butter mit anormal niedriger Reichert-Meißl'scher Zahl auch in Holland bei weitem seltener ist, als bisher angenommen wurde. *A. Scholl.*

Armin Röhrig: Sennin. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1906, 26.) — Ein so bezeichnetes, als „vollkommenster und bester Ersatz für Butter in Gebinden ohne roten Streifen" vertriebenes Erzeugnis, erwies sich als Oleomargarin. Durch gerichtliche Entscheidung wurde es als unter die in § 1, Abs. 2 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 gegebene Begriffsbestimmung Margarine fallend erklärt. *C. Mai.*

Armin Röhrig: Tommor. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1906, 28—29.) — Das als koschere Margarine vertriebene Erzeugnis bestand aus Kokosfett und Sesamöl; es unterliegt den Bestimmungen des Margarinegesetzes. *C. Mai.*

H. Schlegel: Speisefette. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1906, 21—23.) — Pflanzenfett Mandelblüte war ein Gemenge von Baumwollstearin und Talg mit wenig Schweinefett, Verseifungszahl 195,5, Jodzahl 89,5, Refraktion 55 bei 40°. — Speisefett Leto ist eine aus Kokosfett und anderen geringen Zutaten hergestellte schweineschmalzähnliche Zubereitung. *C. Mai.*

A. Hesse: Salzuntersuchungen. (Milchwirt. Zentrbl. 1906, **2**, 295—302.) — Das zum Salzen der Butter verwendete Salz ist von großem Einfluß auf den Geschmack, die Haltbarkeit und auf die Zusammensetzung der Butter. Es ist nicht einerlei, ob das Salz in feinem oder grobem Zustande der Butter zugesetzt wird, da hierdurch die Zusammensetzung der Butter, besonders im Wassergehalt beeinflußt

wird. Durch feines Salz wird die Butter trockener, demnach wasserärmer, während bei grobem Salz mehr Wasser in der Butter zurückbleibt. Dementsprechend bleibt im ersten Falle auch weniger Salz in der Butter, nur beim Salzen mit grobem Salz bleibt die Butter salzhaltiger, allerdings unter der Voraussetzung, daß die rohe Butter vor dem Salzen gleich stark geknetet und also gleich stark wasserhaltig und so das Wasser in gleich feiner Verteilung in der rohen Butter vorhanden war. Je nachdem die Butter in feuchtem oder trockenem Zustande gesalzen wird, ist nach dem Kneten der Wassergehalt verschieden, in ersterem Falle wird meistens die fertige Butter bei gleicher Salzgabe weniger Salz enthalten als die in weniger feuchtem Zustande gesalzene. Das Salz ist auch auf die Zusammensetzung der fettfreien Buttermilch von Einfluß, doch lassen sich bestimmte Beziehungen nicht feststellen. Das Salz gibt auch zu Geschmacksfehlern Anlaß. Ungesalzene Butter, die von gutem, reinem Geschmack ist, bekommt nach dem Salzen oft einen Beigeschmack und umgekehrt werden Geschmacksfehler durch das Salz verdeckt. Die Ansicht, daß Fehler der Butter sich immer durch Salz verdecken ließen, ist unrichtig, meist treten sie dann erst zutage. Sehr stark gesalzene Proben zeigen oft talgigen Geschmack, auch der ölige und fischige Geschmack wird auf das Salz zurückgeführt. Der Geschmack des Bitterseins wird auf Anwesenheit von Magnesiaverbindungen im Salz zurückgeleitet. Verf. untersuchte eine große Zahl von Buttersalzsorten, die in den verschiedenen Molkereien Mecklenburgs verwendet werden und zwar wurde das Wasser, Kochsalz, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Eisen, die Körnigkeit, Löslichkeit und das scheinbare spezifische Gewicht bestimmt. Von Interesse ist der Befund an Magnesia, der der bittere Geschmack der Butter zugeschrieben wird. Der Magnesiagehalt schwankte von Spuren bis zu 0,37 %. Es wird behauptet, daß bei einem Gehalt von 0,6 % Magnesia im Salz die Butter bitter schmecke. Verf. konnte experimentell feststellen, daß bei Butter, welche mit verschiedenen Sorten Salz gesalzen war, die 0—2 % Magnesia enthielten, kein bitterer Geschmack auftrat. Vermutlich wird dieser bittere Geschmack, wenn er auf das Salz zurückgeführt werden kann, nicht durch die Anwesenheit von Magnesiaverbindungen allein, sondern wohl durch das Zusammenwirken sämtlicher Salzbestandteile mit den Bestandteilen der in der Butter enthaltenen Buttermilchbestandteile hervorgerufen. Der hieraus resultierende Geschmack kann bitterlich sein, auch wenn keine Magnesia vorhanden ist, ferner kann bei starker Salzung der scharfe Salzgeschmack einen bitteren Geschmack vortäuschen. Jedenfalls ist es unangebracht, Salz nach seinem größeren oder geringeren Gehalt an Magnesia mehr oder weniger als Buttersalz geeignet zu erklären. Der Schwefelsäuregehalt schwankte zwischen 0,27—1,19 %; er ist von keinem besonderen Einflusse, da die Schwefelsäure an Basen gebunden ist. Größere Mengen Eisen im Salz machen die Butter ölig und geben ihr einen metallischen Geschmack. Der Gehalt an Eisen war im Höchstfalle 0,01 %. Der Kochsalzgehalt schwankte zwischen 97,59—99,63 %. Die Körnigkeit des Salzes wurde durch Benutzung verschiedener Siebe von verschieden großer Maschenweite bestimmt; sehr feines Salz enthält Körner, die kleiner sind als 1/2 mm. Die Löslichkeit schwankte zwischen 77,86 bis 92,11 %. Von Wichtigkeit ist die Bestimmung der scheinbaren Dichte, d. h. des Gewichtes eines mit Salz voll gefüllten Liters, ohne die Zwischenräume zwischen den einzelnen Salzkrystallen zu berücksichtigen. Ermittelt wurde diese Größe in der Weise, daß ein bestimmtes Wiegeglas von etwa 60 g Inhalt durch Vollfüllen mit Salz, dreimaliges Aufdenbodenstoßen und darauffolgendes ebenes Abstreifen der Oberfläche gewogen und das Resultat auf 1000 ccm umgerechnet wurde. Bei einem Liter machten sich Schwankungen von 650,8—1015,3 g bemerkbar. Dies ist für das Salzen der Butter nicht unwichtig, denn es ist klar, daß von einem feinen Salz mehr in ein Gefäß hineingeht als von einem groben, und da das Salz in der Praxis nicht abgewogen, sondern abgemessen wird, ist ein Übersalzen oftmals nicht ausgeschlossen.

A. Hasterlik.

L. Vuaflart: Praktische Winke zur Butteruntersuchung. (Rev. intern. falsific. 1906, **19**, 20—23 u. 45—50.) — Die Bestimmung des Wassers soll durch 24-stündiges Erhitzen bei 100° geschehen. Unverfälschte Butter enthält gewöhnlich 15—17% Wasser — Casein wird durch Ausziehen der zur Wasserbestimmung benutzten Probe mit Petroläther, Auswaschen, Wägen, Veraschen und Wiederwägen bestimmt. Zusatz von Weichkäse kommt manchmal vor, wahrscheinlich als Mittel, Wasser zu binden. In dem Ätherauszug kann man durch Verdunsten eines Teiles der Flüssigkeit noch das Fett bestimmen. — Für die Bestimmung der flüchtigen Säuren schlägt Verf. folgendes Verfahren vor: Ungefähr 5 ccm geschmolzenen und filtrierten Butterfettes werden in einem Becherglase gewogen und mit 2,5 ccm konzentrierter Kalilauge unter Erwärmen auf 50° verseift. Am nächsten Tage wird die Seife in Wasser gelöst, die Lösung in einen Kolben gespült und auf 180 ccm gebracht. Dann fügt man 10 ccm 50%-iger Phosphorsäure hinzu und destilliert aus einem Chlorcalciumbade von 120°. Das Destillat wird in einem Kolben aufgefangen, der ein glattes Filter trägt. Sobald die Destillation beginnt, wird ein anfangs schwacher, später stärkerer Wasserdampfstrom durch den Apparat geleitet. Die Destillation wird beendet, wenn 400 ccm Destillat gesammelt sind, das dann mit 1/4 N.-Natronlauge und Phenolphtalein titriert wird. Als unterste Grenze für den Gehalt reiner Butter an flüchtigen Säuren nimmt Verf. 5,5% (als Buttersäure berechnet) an. — Die Verseifungszahl wird bestimmt durch Verseifen von 4 g Butterfett mit 25 ccm alkoholischer annähernd Normalkalilauge bei schwachem Sieden am Rückflußkühler und Zurücktitrieren mit 1/2 Normal-Schwefelsäure und Phenolphtalein. Die Kalilauge muß vorher filtriert und nötigenfalls mit Tierkohle entfärbt werden. Die Verseifungszahl wächst mit dem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren und betrug 218 bis 239. Die Verseifungszahl für Margarine ist 195, die des Cocosfettes weit höher: 256—257. — Die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl ist nach dem konventionellen Verfahren auszuführen. Verf. nimmt als untere Grenze die Zahl 21 an. — Die Bestimmung der löslichen und unlöslichen flüchtigen Säuren wird in folgender Weise ausgeführt: Etwa 10 g Butterfett werden verseift, am folgenden Tage mit Wasser auf 220 g gelöst und mit Phosphorsäure destilliert. Es werden 200 ccm Destillat gesammelt, das nach 24 Stunden filtriert wird. Das Filter wird mit wenig Wasser ausgewaschen. Der Rückstand auf dem Filter wird in Alkohol gelöst, der vorher auch zum Ausspülen des Kühlers gedient hat. Beide Flüssigkeiten werden mit 1/4 Normallauge titriert. Das Verhältnis der Werte für die löslichen zu denen der unlöslichen Säuren, als Buttersäure berechnet, wird mit 100 multipliziert. Es schwankt von 5,3 bis 18,8 und beträgt im Mittel 12,1. Bei Cocosbutter ist die Zahl 226 bis 231, bei Margarine 63, Arachisöl 48, Baumwollsamenöl 70, Sesamöl 82. Die Ermittelung der Jodzahl kann nur in seltenen Fällen als Erkennungsmittel für Verfälschungen dienen. — Die Refraktometerzahlen schwankten bei reiner Butter von — 20 bis — 33; die der Margarine sind kleiner (— 15 bis — 19), die des Cocosfettes höher (— 48 bis — 49); die der Pflanzenöle sind positiv. *G. Sonntag.*

W. Fahrion: Beiträge zur Fettanalyse. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 267 bis 268.) — Verf. schlägt folgende Methoden zur weiteren Nachprüfung an einem größeren Untersuchungsmaterial vor: 1. Bestimmung von Wasser und Fett in der Butter. In einem offenen Platintiegel, der zuerst für sich, dann mit einem kleinen Glasstab tariert wurde, werden 2,5—3 g Butter abgewogen. Hierauf erhitzt man den Tiegel vorsichtig mit einer kleinen Bunsen-Flamme, in dem man zeitweilig die sich abscheidenden Klumpen mit dem Glasstäbchen zerdrückt, bis das Wasser vollkommen entfernt und das Butterfett klar geschmolzen ist. Bei einiger Übung ist dieser Moment scharf zu erkennen und zeigen Kontrollbestimmungen gute Übereinstimmung. Nach dem Erkalten und Wägen behandelt man den Tiegelinhalt unter

ganz gelindem Erwärmen mit Petroläther, gießt die Fettlösung durch ein gewogenes Filter und wäscht Tiegel und Filter gründlich mit Petroläther nach. Es gelingt nicht, den Tiegelinhalt vollständig aufs Filter zu bringen, man trocknet daher außer dem letzteren auch den Tiegelinhalt bei 100—105°. Die Summe beider Gewichtszunahmen entspricht dem Gehalt der Butter an Nichtfett. Hierauf bringt man das Filter in den Tiegel, nachdem man mit einem Teil desselben den Glasstab gereinigt hat, und verascht. Das Gewicht der Asche, von demjenigen des Gesamt-Nichtfettes abgezogen, ergibt den Gehalt an organischem Nichtfett. Die Petrolätherlösung filtriert man in eine Porzellanschale, welche bequem auf der Wagschale Platz hat und auf der Außenseite nicht glasiert sein darf, entfernt das Lösungsmittel durch vorsichtiges Erwärmen auf dem nicht kochenden Wasserbade, worauf der Rückstand durch weiteres Erwärmen auf dem nun stark kochenden Wasserbade zum konstanten Gewicht gebracht wird, was nach etwa 1 Stunde erreicht ist. Zur weiteren Untersuchung kann das Butterfett in derselben Schale verseift werden. 2. Bestimmung der Gesamtfettsäuren im Butterfett, Cocosfett, Palmkernöl. 2—3 g Fett werden in der üblichen Weise verseift und die alkoholfreie Seifenlösung in einen Scheidetrichter gespült. Nach dem Erkalten säuert man mit Salzsäure in mäßigem Überschuß an und schüttelt zweimal mit 25 bezw. 15 ccm Petroläther aus. Läßt man nach dem ersten Ausschütteln längere Zeit, am besten über Nacht stehen, so bringt das zweite Ausschütteln, nach welchem sich übrigens die Schichten ungleich rascher klären, nur eine sehr geringe Vermehrung der Ausbeute und kann zumeist unterlassen werden. Arbeitet man dagegen mit Äther, welcher in Wasser leichter löslich ist als Petroläther, so ist ein zweimaliges Ausschütteln unerläßlich. Ein Waschen der Auszüge mit Wasser ist überflüssig, die Salzsäure bleibt quantitativ in der wässerigen Lösung zurück, wenn die Schichten genügend Zeit zur Klärung hatten. Die Auszüge werden unter jeweiliger sorgfältiger Nachspülung des Scheidetrichters in eine Porzellanschale gebracht und das Lösungsmittel durch freiwillige Verdunstung bei Zimmertemperatur beseitigt. Den Rückstand löst man unter geringem Erwärmen in 25 ccm neutralem Alkohol, setzt Phenolphtalein zu und neutralisiert genau mit Normalalkali oder Natronlauge. Die Salze bringt man auf dem Wasserbade nahezu zur Trockene, wobei vorübergehend starke Rötung eintritt, weil naturgemäß der Alkohol zuerst verdunstet, und das zurückbleibende Wasser die Salze dissoziert, alsdann im Trockenschranke bei 105—110° zum konstanten Gewicht, das in der Regel nach 3 Stunden erreicht ist. Die Berechnung ist eine einfache: ist n die Anzahl der verbrauchten ccm Normal-Natronlauge und a das Gewicht der Natriumsalze in mg, so ist $a-22.n$ das Gewicht der freien Säuren und $\frac{a-22.n}{n}$ deren mittleres Molekulargewicht. Bei Anwendung von Normal-Kalilauge ist die Zahl 22 durch 38 zu ersetzen. 3. Bestimmung der inneren Jodzahl. In einem 300 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben werden 30 g Fett mit 60 ccm alkoholischer Natronlauge unter Umschütteln so lange erwärmt, bis völlige Verseifung eingetreten ist. Man fügt Phenolphtalein hinzu und neutralisiert mit starker Essigsäure. Die Lösung wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit einer neutralen Lösung von 10 g Bleiacetat in 100 ccm 50%-igem Alkohol gefällt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich die überstehende Flüssigkeit völlig geklärt hat und läßt erkalten, worauf sie sich ohne Filtration abgießen läßt. Den Rückstand schüttelt man unter schwachem Erwärmen so lange mit 100 ccm Äther, bis sich die Brocken verteilt und die Bleisalze der festen Fettsäuren als weicher flockiger Niederschlag abgeschieden haben. Nach dem Absitzen desselben gießt man die ätherische Lösung durch ein trockenes Faltenfilter in einen Scheidetrichter und schüttelt sie zur Zersetzung der gelösten Bleisalze mit verdünnter Salzsäure. Nach Klärung der Schichten zieht man die wässerige Schicht unten ab, die ätherische gießt man in einen zweiten Scheidetrichter, wo sie mit wässeriger Natronlauge geschüttelt wird, welcher man so viel

Alkohol zufügt, daß eine scharfe Trennung der Schichten eintritt. Die ungesättigten Fettsäuren gehen in die alkalische Lösung über, während das Unverseifbare in der ätherischen Lösung zurückbleibt. Die erstere Lösung wird in den ersten Scheidetrichter zurückgebracht, mit Wasser stark verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Petroläther ausgeschüttelt. Letzteres nimmt nur die ungesättigten Fettsäuren selbst auf, während eine geringe Menge von Autoxydationsprodukten derselben, entstanden infolge der katalytischen Wirkung des Bleies, ungelöst zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Petroläthers hinterbleiben die flüssigen Fettsäuren nahezu farblos, während sie direkt aus der ätherischen Lösung gelb sind. *A. Hasterlik.*

C. Schneider: Einiges über die Konstanten animalischer Fette. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1906, **13**, 221—222.) — An Literaturangaben und an eigenen, im Laboratorium der Versuchsstation des Polytechnikums zu Riga ausgeführten Versuchen beweist der Verf., daß die animalischen Fette sich am deutlichsten in ihren Jodzahlen unterscheiden, und daß die Nahrung der Thiere, soweit sich jetzt schon schließen läßt, jedenfalls einen außerordentlichen Einfluß auf die Jodzahl ausübt. Pflanzenfresser besitzen die niedrigste Jodzahl, Fleischfresser und Vögel eine weit höhere, gemischte Nahrung bewirkt eine mittelhohe Jodzahl, die höchsten Jodzahlen weisen die Seetiere auf. Am deutlichsten tritt die Einwirkung der Nahrung gerade bei den Fetten mit scheinbar abnormen Jodzahlen auf. So besitzt z. B. das Fett des Luchses die Jodzahl 111, das der ihm verwandten Wildkatze 58. Der vom Verf. untersuchte Luchs hat sich fast nur von Hasen genährt, wie sein Mageninhalt bewies; die Jodzahl des Hasenfettes beträgt aber 102, die des Kanninchenfettes 100. Letztgenannte Zahlen sind hier für die Pflanzenfresser enorm hoch. Da jedoch der Bär (Jodzahl 81—85) und der Auerhahn (Jodzahl 121) die gleiche Vorliebe für Baumrinde und Blattknospen zeigen, so scheint gerade hierin eine Erklärung dafür zu liegen, daß die Jodzahlen letztgenannter vier Tierfette wesentlich höher liegen als den tabellarischen Gruppen entspricht. Als weiteres Beispiel dienten von den Seetieren einige vom Verf. untersuchte Seehunde, Phoca vitulina (Oceana-Nordsee) Jodzahl 127—141, Phoca foetida (finnischer Meerbusen) Jodzahl 184,8, Phoca foetida var. saimensis (Saima-See) Jodzahl 191,3—193,3. Mit abnehmendem Salzgehalt steigt die Jodzahl. Wenn auch der Salzgehalt nicht direkt auf die größeren Tiere einwirken wird, so doch auf das Plancton und die niedere Lebewelt, die als Nahrung für kleinere Fische dient, die wiederum von den größeren und diese von den Seehunden gefressen werden. Verf. weist ferner auf die verschiedene Zusammensetzung des Fettes innerhalb desselben Tieres hin, auf die in der Jodzahl ausgedrückte Verschiedenheit zwischen Haut- und Nierenfett. Als Vertreter verschieden zusammengesetzter Oberflächenfette wird der vom Verf. untersuchte Delphinus tursio Fabo angeführt. Jodzahl des Kopffettes 44,3 (Jodzahl der entsprechenden Fettsäuren 63,2), Jodzahl des Rückenfettes 135,2 (Jozahl der entsprechenden Fettsäuren 138,2). Die Unterschiede werden durch den verschiedenen Gehalt an Isovaleriansäure bedingt, der seinen Ausdruck in der Reichert-Meißl-schen Zahl findet, die für das Kopffett 121,6, für das Rückenfett 5,7 beträgt. Verf. weist auf die gute Übereinstimmung dieser Analysendaten mit den berechneten Werten hin und spricht seine Vermutung dahin aus, daß bei den Literaturangaben, die oft zu niedrig ermittelte Jodzahlen enthalten, der Fehler in der Arbeitsweise der Analytiker zu suchen ist. Bei den vorhandenen Vorschriften zur Bestimmung der Jodzahl wird der großen Oxydationsfähigkeit der Fettsäuren nicht genügend Rechnung getragen. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle sollte das Auswaschen der abgeschiedenen Fettsäuren im geschlossenen Scheidetrichter mit siedendem Wasser erfolgen. Der Wasserdampf verdrängt die Luft und schützt vor Oxydation. Schleuniges Filtrieren durch trockenes Filtrierpapier ist zur Entferung von Wassertropfen erforderlich. Die ersten Tropfen sind gesondert aufzufangen, der darauf folgende klar filtrierende Anteil ist so schnell als möglich zur Bestimmung der Jodzahl zu verwenden. *A. Hasterlik.*

A. Behre: Olivenöl. (Pharm. Centrh. 1907, **48**, 489.) — Von 46 untersuchten Olivenölproben, die sich als unverfälscht erwiesen, gaben 17 eine positive Reaktion nach Baudouin. Dieser Reaktion muß daher jeder Wert für die Beurteilung des Olivenöles abgesprochen werden, wogegen die Reaktion nach Soltsien zu empfehlen ist, da sie in keinem der Fälle eintrat. — Die Jodzahlen der ausländischen Proben lagen zwischen 79 und 86,4, zumeist aber zwischen 82 und 83; die Refraktion zwischen 62 und 62,8 bei 25°, nur in einem Falle sank sie auf 53,4.

C. Mai.

K. Wedemeyer: Über das Owala-Öl. (Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. 1906, **13**, 210—211.) — Die Owala-Samen stammen von der Westküste Afrikas und haben die Form einer flachen Teichmuschel. Aus einem Kilo Samen ergeben sich im Durchschnitt 20,6 % Schalen, 79,4 % Fleisch. In dem Samen mit Schale waren vorhanden 30,40 % Öl, mit Äthyläther extrahiert, und 39,3 % Protein. In dem extrahierten Öle waren 3,63 % freie Säure vorhanden, berechnet auf das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren des Owala-Öles. Das extrahierte Öl war schwach gelblich, bei Zimmertemperatur flüssig mit geringen Ausscheidungen, klar löslich in den bekannteren Lösungsmitteln. Der Geschmack war angenehm, hinterher kratzend, der Geruch angenehm aromatisch; durch Raffination ließ sich ein feines als Speiseöl benutzbares Öl darzustellen. Spez. Gew. des Rohöles bei 25° C 0,9119; bei Abkühlung auf 18—19° C fanden bereits weiße, flockige Abscheidungen statt, bei 14° C wurde das Öl butterartig fest, sodaß sich dasselbe nicht mehr gießen ließ; bei +8° C ging die butterartige Masse in einen festen Brei über.

Hehner'sche Zahl	95,6 %	Säurezahl	9,0
Reichert-Meißl'sche Zahl	0,6	Unverseifbares	0,54 %
Verseifungszahl	186,0		
Jodzahl	99,3	Die Fettsäuren des Owala-Öles besaßen:	
Thermische Probe (Maumené)	100,0° C	Erstarrungspunkt	52,1° C
Refraktometerzahl (Zeiß) bei 40° C	59,2	Schmelzpunkt	53,9° C
Acetylzahl	37,1	Sättigungspunkt	185,7

A. Hasterlik.

Patente.

Dr. Carl Mann in Zürich: Verfahren zur Herstellung von Butterersatzpräparaten. D.R.P. 179186 vom 1. Dezember 1904. (Patentbl. 1907, **28**, 677.) — Das Verfahren besteht darin, daß die aus Fetten oder Ölen animalischen oder vegetabilischen Ursprungs oder Gemengen von solchen, mit Milch analogen, als Nährboden geeigneten Kunstprodukten, Lösungen von Zucker und dergl. in bekannter Weise hergestellten Gemische in geeigneter Weise der fermentativen Einwirkung des Kefirpilzes ausgesetzt werden. Gleichzeitig können hierbei dem Milchfettgemisch vegetabilische Stoffe vor der Einwirkung des Kefirpilzes zugesetzt werden, die geeignet sind, den Geruch und Geschmack des Präparats butterähnlicher zu machen. An Stelle des Kefirpilzes können auch andere, kefirähnlich wirkende Pilzgemenge oder Fermentativstoffe zur Verwendung kommen. *A. Oelker.*

Trink- und Gebrauchswasser.

W. P. Jorissen: Der Chlorgehalt von Regenwasser. (Chem. Weekblad 1906, **3**, 42—43.) — H. M. Knipscheer (**Z.** 1907, **13**, 496) hat gefunden, daß ein Wasserbehälter als wasserdicht zu betrachten ist, wenn der Chlorgehalt niedriger ist als 10 mg im Liter und daß ein Chlorgehalt höher als 25 mg im Liter dem Eintreten von Bodenwasser zuzuschreiben ist. Verf. hat gefunden, daß dieses für Gegenden in der Nähe der Nordsee nicht gilt, weil das Regenwasser dort schon größere Mengen Chlor enthält. So bestimmte Verf. den mittleren Chlorgehalt des Regenwassers in den Helder auf 29,6 mg im Liter. *J. G. Maschhaupt.*

Armand Gautier: Der Ursprung der warmen Quellen. (Bull. Science Pharmac. 1906, **13**, 276—286 und 352—364.) — Verf. weist darauf hin, daß der Ursprung der heißen Quellen noch immer in Dunkel gehüllt ist. Er stellt folgende Hypothese auf, die er durch eine Anzahl von Laboratoriumsversuchen erhärtet: Die Entstehung und das Zutagetreten der heißen Quellen ist eine Folge der vulkanischen Erscheinungen. Das Auswerfen von Lava, Asche, Wasser usw. wird ebenso wie das Ausfließen der heißen Quellen veranlaßt durch die mehr oder weniger plötzlich vor sich gehende Störung des mechanischen und chemischen Gleichgewichts in den Gesteinspartien der Erdtiefe in der Nähe der rotglühenden Massen. Dank der fortgesetzten Zusammenziehung der Erdrinde und dem ungeheuren Druck, den die oben lagernden Massen auf die Gesteine im Erdinnern ausüben, wird dieses Gleichgewicht bisweilen, oft innerhalb genau abgegrenzter Zeiträume gestört, wodurch die vulkanischen Eruptionen veranlaßt werden. Ohne diese plötzliche Störung des Gleichgewichts erhitzen die glutflüssigen Lavamassen im Erdinnern die darüber liegenden Gesteine, die auf diese Weise ihr Konstitutionswasser verlieren und eine Reihe von Gasen entbinden. Beim Erhitzen vulkanischer Gesteine in luftleerem Raum bis zur Rotglut erhielt Verf. Wasserdampf und ein Gas, das bemerkenswerterweise fast dieselbe chemische Zusammensetzung besitzt wie die gewöhnlichen vulkanischen Gase. Infolge des Ausströmens der so gebildeten Gase tritt die flüssige Lava zurück, die darüber liegenden Gesteine erkalten wieder und ziehen von neuem von außen Wasserdampf und Sauerstoff an. Die Lava nähert sich wiederum, erhitzt die Gesteine und die Austreibung von Wasserdampf und Gasen beginnt abermals. Hieraus erklärt sich das periodische Hervorquellen so vieler Thermalquellen. Aus den Tiefen der Erde entsteigen fortgesetzt Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefel-, Stickstoff-, Wasser-, Salz- und Metalldämpfe. Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff und andere Gase entströmen ohne Unterbrechung allen Spalten der Erdoberfläche. Die Metalldämpfe verdichten sich zuerst, dann die Salzdämpfe. Der Wasserdampf, der sowohl direkt aus den Steinen stammt, als auch durch Umsetzungen des Wasserstoffs und Schwefelwasserstoffs etc. gebildet wird, verdichtet sich viel höher, wenn die Temperatur genügend herabgesetzt ist; er hat aber von den weniger flüchtigen Dämpfen einen Teil mitgerissen. Die Gase und Dämpfe, die das hier verflüssigte Wasser noch in Lösung hat, sind die normalen in den Mineralwässern gelösten Bestandteile. Auf diese Weise existiert durch die vulkanischen Eruptionen, die Mineralquellen und das Entströmen von Gasen überall an der Erdoberfläche seit Beginn der geologischen Zeitperiode ein Zirkulationssystem, das die Beförderung von Substanzen des Erdinnern an die Oberfläche veranlaßt, ebenso wie im umgekehrten Sinne die Bestandteile der Atmosphäre, des Meeres etc. durch die Schwere, Capillarität und chemische Affinität nach unten gezogen werden. Hier gehen sie eine Verbindung mit den Steinen ein, werden, sobald die Hitze groß genug ist, wieder ausgetrieben und kommen so wieder als Thermalquellen etc. auf die Erdoberfläche, wobei die Zusammensetzung und die Art der Thermalquelle abhängt 1. von der Zusammensetzung und der Masse der Ausströmung aus den glutflüssigen Gesteinen, 2. der Natur der höher liegenden Gesteine, auf die die Ausströmungen einwirken und der Menge des aus diesen beim Erhitzen entstehenden Wasserdampfes, 3. der Zusammensetzung der Schichten, die das Wasser von seiner Entstehung bis zu seinem zu Tagetreten durchläuft.

J. Tillmans.

F. Dienert: Über den Salzgehalt der unterirdischen Gewässer und die Ursachen seiner Schwankungen. (Compt. rend. 1906, **142**, 1113 bis 1115.) — Seit 1903 hat Verf. täglich die Veränderungen des Salzgehaltes der für die Wasserversorgung der Stadt Paris gefaßten Quellen mit Hilfe der Leitfähigkeitsbestimmung nach Kohlrausch untersucht. Der Salzgehalt der Quellen ist sehr konstant oder schwankt höchstens um 20 bis 25 Ohm. Größere Abweichungen hatten

bestimmte Ursachen, Veränderungen der unterirdischen hydrologischen Verhältnisse oder Eindringen von Oberflächenwasser. Zutritt von Oberflächenwasser bewirkt Zunahme der Wassermenge, des Leitungswiderstandes und der Zahl der Coli-Bacillen innerhalb 14 Tagen nach einem Regen. Dagegen ist eine Änderung der unterirdischen hydrologischen Verhältnisse selten von einer Vermehrung der Coli-Bacillen begleitet. Der Leitungswiderstand nimmt meistens mit der Ergiebigkeit ab, in anderen Fällen wächst er, während Ergiebigkeit und Zahl der Coli-Bacillen abnehmen. Steigen sowohl Leitungswiderstand als auch Ergiebigkeit und Zahl der Coli-Bacillen, so kann man sicher sein, daß diese Veränderung von sehr kurzer Dauer sein wird, wenn es sich um eine Änderung der hydrologischen Verhältnisse handelt. *G. Sonntag.*

Fehrs: Die Beeinflussung der Lebensdauer von Krankheitskeimen im Wasser durch Protozoen. (Hyg. Rundschau 1906, **16,** 113 bis 121.) — Verf. hat Emmerich's Angaben (Z. 1904, 8, 77) über die Vertilgung pathogener Keime durch Protozoen nachgeprüft. Er bestätigt, daß Protozoen in allen Wässern vorhanden sind und durch Zusatz von Typhusbakterien in wenigen Tagen stark angereichert werden können. Ferner wies er nach, daß sowohl in sterilem als auch im Rohwasser Typhus- und Cholerabazillen bei Anwesenheit von Flagellaten schneller verschwinden als bei Abwesenheit solcher. Doch erfolgte die Abtötung der Krankheitserreger auch bei sehr geringer Einsaat erheblich langsamer als in Emmerich's Versuchen, sodaß die Verbreitung von Seuchen durch das Wasser auch bei Anwesenheit zahlreicher Protozoen nicht ausgeschlossen ist. *A. Spieckermann.*

R. Gans: Verbesserung von Trinkwasser und Gebrauchswasser für häusliche und gewerbliche Zwecke durch Aluminatsilikate oder künstliche Zeolithe. (Mitteil. d. Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorg. und Abwässerbeseitigung 1907, **8,** 103—114.) — Die Aluminatsilikate sind befähigt, bei Berührung mit Salzlösungen die Basen dieser Salze gegen die in ihnen enthaltenen Basen auszutauschen. Die aufgenommenen Basen tauschen sie rückwärts beim Waschen mit Alkalien oder alkalischen Erden wieder aus. Verf. weist auf die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens in der Praxis für die Wasserreinigung hin. Am besten eignen sich die nach Verf.'s Vorschlag durch Schmelzen von Tonerdesilikaten mit Alkalicarbonat und Quarz hergestellten Erzeugnisse. Die Versuche ergaben: 1. daß ein Wasser von Eisen oder Mangan vollkommen befreit werden kann, wenn man es durch ein Calciumaluminatsilikat-Filter filtriert. Bei Enteisenung bietet diese Methode vor den üblichen den Vorteil, daß das Wasser nicht mit der Luft in Berührung kommt, und daher nicht in dem Maße der Infektion durch die Luftkeime ausgesetzt ist. 2. daß einem Wasser seine volle Härte oder ein Teil derselben genommen werden kann, wenn man es durch ein Natriumaluminatsilikat Filter filtriert, wodurch zu gleicher Zeit auch Eisen, Mangan und Ammoniak entfernt werden. 3. daß einem Wasser, dessen Härte hauptsächlich durch den Kalk des Calciumsulfates bedingt ist, sein Gipsgehalt entzogen werden kann, wenn es nacheinander ein Strontium- und ein Calciumfilter passiert. Diese Enthärtungsverfahren können sowohl bei Trinkwasser als auch bei Gebrauchswasser für Kesselspeisezwecke verwandt werden. *J. Tillmans.*

K. Thumm und **A. Schiele:** Die Sterilisierung und Filterung durch das Ferrochlor-Verfahren Duyk, System Howatson. (Mitteil. d. Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorg. und Abwässerbeseitigung 1907, **8,** 1—19.) — Die Versorgung mit Trinkwasser stößt in Belgien und Holland auf Schwierigkeiten einmal wegen der ungünstigen Grundwasserverhältnisse, dann auch weil das meist für die Wasserversorgung verwandte Oberflächenwasser gewöhnlich sehr unrein ist, da man in den genannten Ländern die häuslichen und industriellen Abwässer ganz allgemein auf dem kürzesten Wege den Flußläufen zuleitet. Man schenkt deshalb durch-

greifenden Wasserreinigungsverfahren in diesen Ländern die größte Beachtung. Das Ferrochlorverfahren beruht darauf, daß man dem Rohwasser Chlorkalk und Eisenchlorid zusetzt. Dabei erfolgen folgende Umsetzungen:

$$6\,CaOCl_2 + Fe_2Cl_6 = 6\,CaCl_2 + Fe_2O_3 + 3\,Cl_2O$$
$$3\,Cl_2O = 3\,Cl_2 + 3\,O$$

Das entstehende Chlor wirkt desinfiziernd, während das voluminöse Eisenoxyd und der kohlensaure Kalk, der aus dem Chlorcalcium durch Umsetzungen entsteht, beim Niederfallen die Schwebestoffe mit zu Boden reißt. Das Wasser wird sodann durch ein Schnellfilter System Howatson filtriert. Das Ferrochlor-Verfahren wurde in Middelkerke im Jahre 1902 und später in Paris geprüft. Die Ergebnisse lauten günstig. In Middelkerke in Belgien ist das Verfahren praktisch ausgeführt. Verff. beschreiben eingehend die dortige Anlage, die sie im November 1905 im Auftrage der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung besichtigt haben. Auf Grund der gemachten Angaben und gewonnenen Eindrücke äußern sich Verff. wie folgt: Die Verwendung von Chlorkalk zur Wasserreinigung an sich ist nicht neu und im Prinzip nicht zu beanstanden. Beim Ferrochlor-Verfahren ist der Umstand von besonderer Bedeutung, daß das Chlor nach einiger Zeit von selbst wieder aus dem Wasser verschwindet und kein freies Chlor im Wasser verbleibt, weshalb man zweckmäßig zwischen städtischer Wasserleitung und Filter Aufspeicherräume einschaltet, in denen man das Wasser solange aufhalten kann bis alle agressiven Chlorverbindungen verschwunden sind. Gegen die Wirkungsweise des Schnellfilters System Howatson sind Bedenken nicht geltend zu machen. Am Betrieb der Middelkerker Anlage werden neben verschiedenen Ausstellungen minder wichtiger Natur vor allem die gemacht, daß ein und derselbe Arbeiter die Wasserreinigungs- und Abwässerbeseitigungsanlage bedient, was die ganze Wasserreinigung unter Umständen in Frage stellen kann. *J. Tillmans.*

Wilh. Wittneben: Untersuchungsergebnisse bei dem Vergleich eines neuen Filters mit dem Berkefeldfilter. (Hyg. Rundschau 1906, **16**, 869—886.) — Das von einer Tonfabrik hergestellte Filter ist zurzeit noch von schwankender Qualität. Quantitativ leistet es erheblich mehr als das Berkefeldfilter, das nur 75—86 %, als Tropffilter gar nur 25,1 % des neuen liefert. Die Ergiebigkeit nimmt nicht so schnell ab, wie beim Berkefeldfilter und erreicht nach der Reinigung die alte Höhe fast wieder. Qualitativ waren die neuen Filter den Berkefeldfiltern zum Teil gleichwertig, zum Teil waren sie von Anfang an für Bakterien durchlässig. Durch Abbürsten werden die neuen Filter mehr als die Berkefeldfilter angegriffen. *A. Spieckermann.*

v. Cochenhausen: Die Beaufsichtigung der Wasserreinigungsanlagen. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1987—1993 u. 2023—2029.) — In dem Werk von E. F. Wehrenpfennig (Untersuchung und Weichmachung des Wassers, Wiesbaden 1905) wie auch in anderen technischen Werken wird angenommen, daß die gewählten Untersuchungsmethoden unter allen Umständen genaue Resultate liefern, und es werden mit Hilfe von mathematischen Formeln, die nicht einmal immer richtig sind, die erforderlichen Reagenzien berechnet. Die daraus entstehenden Unrichtigkeiten und Fehler beweisen, daß chemische Arbeiten nicht mechanisch ausgeführt werden dürfen. Die Berechnung der zur Reinigung eines Wassers notwendigen Mengen von Kalk, Soda und Ätznatron bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Die Kenntnis aller in dem Wasser gelösten Stoffe ist dazu nicht erforderlich, es genügt bereits die Kenntnis weniger Stoffe, welche man sich schnell und mit genügender Genauigkeit verschaffen kann. Kalmann benützt hierzu die Menge der gebundenen Kohlensäure, den Gesamtgehalt an Kalk und die Gesamthärte des Wassers. Wehrenpfennig benutzt diese Berechnungsart, drückt jedoch die Mengen der auszufällenden

Verbindungen und der Fällungsmittel in äquivalenten Härtegraden aus. Eine zweite, von Pfeifer herrührende Berechnungsart benützt die Menge der gebundenen Kohlensäure, den Gesamtgehalt an Magnesia und die bleibende Härte. Zur Beurteilung dieser beiden Berechnungsarten bespricht der Verf. zunächst die Genauigkeit der für die Bestimmung der Kohlensäure, des Kalks, der Magnesia und der Härte üblichen Methoden und gibt zu den bisherigen Vorschlägen einige Ergänzungen. Die gebundene Kohlensäure kann sehr schnell und genau durch Neutralisieren von 250 ccm Wasser mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt werden (Indikator Methylorange). Bei der Bestimmung des Kalks ist man auf die Gewichtsanalyse angewiesen, welche aber für den vorliegenden Zweck zu viel Zeit beansprucht. Bei der maßanalytischen Bestimmung der Magnesia nach Pfeifer durch Ausfällen mit titriertem Kalkwasser und Zurückmessen des angewendeten Kalküberschusses sind mehrere Fehlerquellen zu berücksichtigen. Bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt gibt sie ganz unbrauchbare Resultate, wie Versuche des Verf's beweisen. Bei einem Überschusse von Kalkwasser wird viel CaO durch das $Mg(OH)_2$ mechanisch abgeschieden; infolgedessen findet man zuviel MgO. Bei einem geringen Überschuß an Kalkwasser sind die Resultate befriedigend. Da $Mg(OH)_2$ nicht vollständig unlöslich ist, so hätte beim Zurückmessen des im Überschuß verwendeten Kalkwassers mit $^1/_{10}$-Normal-Säure diese Löslichkeit berücksichtigt werden müssen. Versuche des Verf's beweisen jedoch, daß auch bei einem kleinen Überschuß an Kalkwasser durch das $Mg(OH)_2$ immer etwas CaO mechanisch abgeschieden wird, und daß der dadurch entstehende Fehler durch das gelöst bleibende $Mg(OH)_2$ bei richtig gewähltem Kalküberschuß ausgeglichen werden kann. Hiernach ist die Bestimmung des MgO nach Pfeifer in verdünnten Chlormagnesiumlösungen, welche bei der Wasseruntersuchung allein in Betracht kommen, befriedigend genau, wenn man keinen großen Überschuß an Kalkwasser anwendet und die Löslichkeit des $Mg(OH)_2$ nicht berücksichtigt, welche durch die mechanische Abscheidung ausgeglichen wird, wenn der Gehalt an MgO nicht abnorm groß ist und nicht mehr als das Doppelte des erforderlichen Kalks zu seiner Ausfällung verwendet wurde. — Was die Härtebestimmung anbelangt, so liefert das alte Verfahren von Clark (mittels alkoholischer Seifenlösung) mit Benutzung der Tabelle von Faisst und Krauss Resultate, welche für die Beaufsichtigung einer Wasserreinigungsanlage vollkommen genügend sind, und die Ausführung der Härtebestimmung kann auch von einem Arbeiter erlernt werden. Die Resultate werden bei Wässern, die Carbonate enthalten, genauer, wenn man zuerst die Menge der gebundenen Kohlensäure mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure bestimmt die Kohlensäure durch Kochen austreibt und die erhaltene Lösung, die fast allen Kalk als Gips enthält, zur Härtebestimmung verwendet. Die Resultate sind jedoch für die Bestimmung der Härte, deren Kenntnis für die Ermittelung der zur Reinigung erforderlichen Reagenzmengen nach dem abgekürzten Verfahren der Wasseruntersuchung nötig ist, nicht genau genug. Hierzu ist das Verfahren von Wartha sehr geeignet, dessen Ausführung allerdings einem Laien nicht überlassen werden kann. Jedenfalls verdient das abgekürzte Untersuchungsverfahren und die Berechnungsart der zur Reinigung erforderlichen Reagenzien nach Pfeifer unstreitig den Vorzug, da die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure durch Titrieren mit $^1/_{10}$-Normal-Säure, die der MgO nach dem Verfahren von Pfeifer und die der Härte nach demjenigen von Wartha sehr genaue Resultate liefert. Man kann auch die Berechnungsart von Kalmann anwenden, wenn man die Menge des vorhandenen CaO berechnet, indem man die nach Pfeifer gefundene Menge MgO in die äquivalente Menge CaO umrechnet und von der Härte abzieht. — Ferner werden noch die zur Reinigung eines Wassers von bestimmter Zusammensetzung nötigen Mengen an Reagenzien, die Art und Weise der Vornahme der Reinigung und die für die verschiedenen Zwecke erforderlichen Eigenschaften eines richtig gereinigten Wassers besprochen. *C. A. Neufeld.*

Bachr: Trinkwasserbeurteilung und Trinkwasserversorgung bei der Feldarmee. (Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. 1907, **56**, 113—142.) — Die Versorgung mit gutem Trinkwasser ist eine der wichtigsten Maßregeln zur Verhütung oder Einschränkung der Heeresseuchen (Ruhr, Typhus, Cholera), ein Ziel, das die Japaner im Kriege gegen Rußland nahezu vollkommen erreicht haben, da es ihnen gelang, den Zugang an ansteckenden Krankheiten auf 1,96 %, den Verlust auf 0,76 % infolge der vorzüglichen hygienischen Maßregeln herabzudrücken. Bei der Beurteilung des Trinkwassers ist Farbe, Geschmack und Geruch zu prüfen. Auf Grund der chemischen Untersuchung läßt sich ein sicheres Urteil über die hygienische Beschaffenheit, besonders die Infektionsgefahr eines Wassers nicht fällen. Die bakteriologische Untersuchung kann unter Umständen viel leisten; pathogene Keime machen das Wasser bestimmt verwerflich; es gelingt aber selten, solche nachzuweisen. Auch der Befund nicht pathogener Keime (Bact. coli) als Kennzeichen einer Verseuchung des Wassers kann nur bei genauer Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse und der Filtrationskraft des Bodens von besonderer Bedeutung werden. Im Kriege kann man jedenfalls die Beurteilung des Trinkwassers nicht von einer bakteriologischen Untersuchung abhängig machen; die örtliche Untersuchung der Umgebung der Wasserbezugsquelle, Art und Beschaffenheit des Brunnens, der möglichen verunreinigenden Zuflüsse gibt in fast allen Fällen ein zutreffendes Urteil. Sind Truppen auf Oberflächenwasser angewiesen, so wird meistens eine Reinigung und Sterilisierung erforderlich werden. Die gröberen Verunreinigungen sind durch Filtration leicht zu entfernen. Sterilisation des Wassers ist zu erreichen versucht worden durch Zusatz von Chemikalien, durch Filtration oder durch Siedehitze. Von den Chemikalien sind nur Chlor, Brom und Ozon brauchbar. Ozon ist ein durchaus sicheres Wassersterilisationsmittel, das außerdem den Vorteil hat, daß das Wasser an Farbe und Geschmack nicht beeinträchtigt, sondern sogar verbessert wird. Verf. beschreibt an der Hand von Abbildungen eine fahrbare Ozonisierungsanlage der Firma Siemens & Halske. Für die Filtration sind bei der Armee ein kleiner und ein großer Apparat für Berkefeld-Kieselgurfilter im Gebrauch. Diese, wie die Filter aus Porzellanerde haben den Nachteil, daß Filtrierkraft und Keimdichtigkeit bald abnehmen und fortlaufend kontrolliert werden müssen. — Das Verfahren des Kochens ist fast überall anwendbar. Eine Reihe von Apparaten, die abgebildet sind, dienen dazu, in fortlaufendem Betriebe das zufließende Rohwasser zu kochen und das abfließende sterilisierte Wasser abzukühlen. Ein von der Firma Rietschel & Henneberg gebauter, fahrbarer Wassersterilisator liefert 500 l absolut steriles Trinkwasser, das gelüftet und bis auf 3° über die Temperatur des Rohwassers abgekühlt ist. Für kleinere Truppenabteilungen hat dieselbe Firma noch einen kleinen, nur 45 kg schweren Wassersterilisator hergestellt, der als Paket auf dem Sanitätswagen verladen, oder in zwei Paketen von zwei Mann getragen werden kann und etwa 18 Minuten nach Inbetriebsetzung schon Trinkwasser liefert und in einer Stunde 100 Liter. *G. Sonntag.*

Werder: Untersuchung und Beurteilung von flüssiger Kohlensäure. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1021—1022.) — Wenn auch der Natur der Sache nach bei der flüssigen Kohlensäure des Handels grobe Verunreinigungen oder gar Verfälschungen schon wegen der Schwierigkeiten bei der Kompression kaum in Frage kommen, so finden sich doch immerhin Verunreinigungen, die den Wert der Kohlensäure erheblich vermindern oder auch gesundheitlich Bedenken erregen. Solche sind: Empyreumatische Stoffe, freie Mineralsäuren, größere Mengen von Kohlenoxyd und mechanische Verunreinigungen, namentlich Schmieröle, die als Rückstände in den Flaschen gefunden werden. — Zur Untersuchung der in Stahlflaschen verflüssigten Kohlensäure muß die Flasche umgelegt werden, da die in der Kohlensäure enthaltene Luft in der stehenden Flasche an die Oberfläche kommt und man somit bei der

Analyse gerade diesen Teil untersuchen würde. Als Apparat braucht man am besten den von Orsat mit drei Absorptionsgefäßen. Im ersten befindet sich Kalilauge 1 : 2 zur Absorption von Kohlensäure, im zweiten alkalische Pyrogallollösung (1 Vol. 22 %-iger wässeriger Pyrogallollösung mit 5—6 Vol. Kalilauge 3 : 2) zur Absorption von Sauerstoff, im dritten ammoniakalisches Kupferchlorür zur Absorption von Kohlenoxyd. Die Art der Ausführung der Bestimmung wird dann näher beschrieben. Für die Beurteilung schlägt der Verf. dann folgende Normen vor: 1. Der Geruch sei rein, weder brenzlich noch stechend. 2. Der Geschmack sei rein säuerlich. 3. Der Gehalt an Kohlendioxyd, aus der liegenden Flasche im Orsat-Apparat gemessen, betrage mindestens 98 %. 4. Der Gehalt an Kohlenoxyd darf 0,5 % nicht überschreiten. 5. Das Gas darf weder schweflige noch salpetrige Säure enthalten. 6. Nach $^1/_4$-stündigem Durchleiten durch 100 ccm mit Schwefelsäure angesäuerte, warme $^1/_{100}$-Norm.-Permanganatlösung darf eine merkliche Entfärbung der letzteren nicht eintreten. 7. Das Gas darf nach $^1/_4$-stündigem Durchleiten durch 100 ccm mit Salpetersäure angesäuerter $^1/_{100}$-Norm.-Silbernitratlösung in dieser keinen Niederschlag hervorrufen.

C. A. Neufeld.

Helwes: Über Vergiftungen durch bleihaltiges Brunnenwasser. (Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätsw. 1906, **31**, 408—433.) — Verf. hat 34 Fälle von Bleivergiftungen zusammengestellt, die auf den Genuß von Wasser, das aus Bleiröhren Blei aufgenommen hatte, zurückzuführen waren und in einem verhältnismäßig kleinen Bezirk (Kreis Diepholz) in einem Jahrzehnt vorgekommen sind. Er schließt daraus, daß Bleivergiftungen durch bleihaltiges Brunnenwasser, auf diese Weise verursacht, auf dem Lande viel häufiger vorkommen, als man gewöhnlich annimmt. Der Beweis, daß die Bleivergiftungen von dem Brunnenwasser ausgegangen waren, wurde in allen Fällen, außer durch die Krankheitserscheinungen auch durch den Nachweis von Blei im Pumpenwasser geliefert. In den Fällen (10), in denen das Blei quantitativ bestimmt wurde, fanden sich in je einem Falle im Liter 3,98 mg, 6,8 mg, 1,03 mg, 3,5 mg, 0,2 mg Bleioxyd, in 5 Fällen 0,05 mg Bleioxyd. Auf die im Wasser nachgewiesene Menge ist, wie schon vielfach betont wurde, nicht allzuviel Gewicht zu legen, da die Untersuchung gewöhnlich erst zu einer Zeit ausgeführt wird, wo die Vergiftungserscheinungen schon ausgesprochen vorhanden sind und die Menge des Bleies ganz verschieden sein kann von der Menge, die die Vergiftung bewirkt hat. — Verf. bespricht weiterhin die Frage des Zustandekommens eines Bleiangriffes durch Wasser nach den von Wolffhügel (1887) und Kühnemann (**Z.** 1905, **10**, 189) gelieferten Arbeiten [die neueren, im Kaiserlichen Gesundheitsamt ausgeführten Untersuchungen (**Z.** 1906, **12**, 499) sind nicht berücksichtigt. — Ref.] und gelangt zu folgenden Schlüssen: Bleirohre können nach jahrelanger Benutzung plötzlich zu Vergiftungen führen, und zwar höchst wahrscheinlich dadurch, daß das Grundwasser sich ändert und bleilösende Eigenschaften annimmt. Auch Störungen im Betriebe können durch Luftzutritt in die Röhren Bleilösung herbeiführen. Daher ist der Gebrauch von Bleiröhren als Wasserzuleitungsrohre überall da zu untersagen, wo das allgemeine Interesse geschädigt werden kann, d. i. in Schulen, öffentlichen Gebäuden, Gastwirtschaften, Selterswasserfabriken, Bierbrauereien. Es ist nötig, daß zur weiteren Klärung dieser Frage noch mehr Material gesammelt wird, um über den Umfang dieser dem Volkswohl sowohl wie dem einzelnen drohenden Gefahr möglichst bald volle Klarheit zu schaffen.

G. Sonntag.

Klut: Über die Lösungsfähigkeit des Wassers für Blei und die quantitative Bestimmung kleinster Mengen Blei. (Pharm. Ztg. 1906, **51**, 534.) — Bekanntlich wirken schon sehr geringe Mengen Blei schädlich auf den Organismus ein, eine untere Schädlichkeitsgrenze für den Bleigehalt der Trinkwässer ist daher auch nach neuesten Arbeiten nicht festzustellen. Bleilösend wirken ein hoher

Gehalt des Wassers an Nitraten und auch Chloriden, sowie jeder Säuregehalt. Freie Kohlensäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff wirken bleilösend und zwar am stärksten, wenn beide im Verhältnis von 2 : 1 vorhanden sind; es bildet sich $Pb(HCO_3)_2$ bezw. $Pb(OH)_2$. Um die freie Kohlensäure unschädlich zu machen, setzt man Ätzkalk, Kalkstein oder Ätznatron zu; die Anwesenheit von Calciumbicarbonat wirkt der Lösung von Blei entgegen und zwar von allen Bestandteilen des Wassers am stärksten. Hat ein Wasser bleilösende Eigenschaften, so verwende man zu Hausanschlüssen eiserne Rohre; geschwefelte oder verzinnte Bleirohre haben sich nicht bewährt. Zur Bestimmung des Bleies werden 4—5 l Wasser mit 25 ccm Essigsäure und 500 ccm Natriumsulfid (8 : 500) versetzt, das Schwefelblei wird durch Schütteln mit Asbest auf diesem niedergeschlagen, filtriert, mit 3 %-igem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und das Bleisulfat mit Bromwasser in Bleisuperoxyd verwandelt. Dieses wird auf jodometrischem Wege bestimmt. *J. Hasenbäumer.*

R. Hilgermann: Über die Verwendung des Bacillus prodigiosus als Indikator bei Wasseruntersuchungen. (Arch. Hyg. 1906, **59**, 150 bis 158.) — Da Bacillus prodigiosus in neuerer Zeit mehrfach zu quantitativen Wertigkeitsbestimmungen von Filtrationsanlagen herangezogen worden ist, hat Verf. geprüft, wie er sich betreffs der Farbstoffbildung bei längerem Aufenthalt in Rohwasser verhält. Die Versuche ergaben, daß das Bakterium die Fähigkeit zur Farbstoffbildung in sterilisiertem Wasser lange behält, dagegen in nicht sterilisiertem nach sehr kurzer Zeit ganz einbüßt und auf Agarplatten für quantitative Bestimmungen nur weiße Kolonien bildet. Dagegen erfolgte Farbstoffbildung, wenn behufs qualitativen Nachweises einige ccm des infizierten Wassers auf sterilisierte Kartoffelscheiben gegossen wurden. Auch in nicht durch Hitze sterilisiertem sondern durch Filtration keimfrei gemachtem Wasser verlor Bacillus prodigiosus die Fähigkeit zur Farbstoffbildung bald, wenn auch nicht so schnell wie in keimhaltigem. Der Bacillus ist also wohl bei qualitativen nicht aber bei quantitativen Untersuchungen als Indikator brauchbar. *A. Spieckermann.*

C. A. Garcia: Bestimmung der organischen Substanz mit Permanganat in sauren und alkalischen Flüssigkeiten. (Chem. News 1906, **93**, 295.) — Bei der Bestimmung der organischen Substanz mit Permanganat in alkalischer Lösung wird freies oder entstehendes Ammoniak oxydiert zu salpetriger oder Salpetersäure, die den Verbrauch an Permanganat erhöht. Deshalb wird zur Oxydation in alkalischer Lösung mehr Permanganat verbraucht als in saurer Lösung, wenn die organische Substanz tierischen Ursprungs ist, und daher albuminoides Ammoniak bildet. *G. Sonntag.*

Klut: Über den qualitativen Nachweis von Eisen im Wasser. (Mitteil. d. Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorg. und Abwässerbeseitigung 1907, **8**, 99—102.) — Die zur Erkennung von Eisenoxydulverbindungen im Grundwasser dienenden Reaktionen weisen alle gewisse Mängel auf. Verf. hat folgendes einfache Verfahren für den Eisennachweis gefunden: Man versetzt in einem durch Lacküberzug oder dergleichen gegen seitlich einfallendes Licht geschützten Glascylinder (2—2,5 cm lichte Weite, 30 cm Höhe) das zu untersuchende Wasser mit 1 cm einer 10 %-igen Natriumsulfidlösung. Je nach der vorhandenen Eisenmenge bemerkt man beim Durchblicken durch die Wassersäule gegen eine weiße Unterlage sofort oder spätestens in 2 Minuten eine grüne, grüngelbe bis braunschwarze Färbung. Verf. konnte mit diesem Verfahren noch 0,15 mg Fe im l nachweisen. Auf Eisenoxydverbindungen wirkt das Reagens weit weniger intensiv. Die Natriumsulfidlösung läßt sich in braunen Flaschen lange Zeit unzersetzt aufbewahren. Verf. empfiehlt die Prüfung für die Kontrolle von Enteisenungsanlagen. *J. Tillmans.*

H. J. van Poelvoorde: Über den Einfluß der Anwesenheit von Öl im Kesselspeisewasser. (Chem. Weekblad 1906, **3**, 193—199.) — Wenn Kesselspeisewasser Ferrobicarbonat enthält, so bildet sich bei dem Kochen Ferrihydroxyd. Das Öl wird von dem Ferrihydroxyd mitgerissen und es bildet sich auf den Kesselplatten ein festes Häutchen, welches die Wärme sehr schlecht leitet, wodurch Gefahr für Überhitzung und Kesselexplosion entsteht. Der Ölgehalt des Wassers wird bestimmt durch Präcipitation von dem Wasser hinzugefügtem Ferrichlorid mittels Ammoniaks und Extraktion des gebildeten Niederschlages (Chem.-Ztg. 1905, **29**, Rep. 393). In der Praxis wird zur Ölbestimmung im Wasser einer der besonders zu diesem Zwecke konstruierten Apparate verwendet, bei denen der Ölgehalt direkt abgelesen werden kann. *J. G. Maschhaupt.*

B. Wigersma: Mittel zur Verhinderung der Kesselsteinbildung. (Chem. Weekblad 1906, **3**, 47—56.) — Zur Reinigung des Kesselspeisewassers werden gewöhnlich Natriumcarbonat und Kalk angewendet. In der letzten Zeit wird vielfach dem Verfahren von Reisert, der Reinigung mit Baryumcarbonat und Kalk der Vorzug gegeben, weil hierdurch die Sulfate als Baryumsulfat und das Calcium als Carbonat gefällt werden und demzufolge der Gehalt des Wassers an löslichen Salzen nicht gesteigert wird. Nach Verf. wirkt die Reinigung mittels Soda sicherer; wenn aber das Betriebswasser viel Gips enthält, so verdient das Reisert'sche Verfahren den Vorzug. Weiter bespricht Verf. einige automatisch wirkende Apparate, bei denen die präcipitierten Stoffe durch Absetzung oder durch Filtration abgeschieden werden. *J. G. Maschhaupt.*

G. Anklam: Die Wasserversorgung von Berlin, die Grundwassergewinnung und Enteisenung. (Journ. Gasbeleucht. und Wasserversorg. 1906, **49**, 977—983 und 1007—1011.)

O. Schertel: Mitteilungen über die Versorgung Hamburgs mit Grundwasser. (Journ. Gasbeleucht. und Wasserversorg. 1906, **49**, 1022—1028.)

Gino Abati: Über den Gehalt des heiligen Wassers von Sciacca (Sizilien) an Lithium. (Rend. d. R. Accad. d scienze fis. e matem. di Napoli 1906, Juli; Chem. Zentrbl. 1906, II. 814—815.)

Ch. Moureu und **R. Biquard:** Die Gegenwart von Neon in den Gasen einiger Thermalquellen. (Compt. rend. 1906, **143**, 180—182; Chem. Zentrbl. 1906, II, 661.)

P. Curie und **A. Laborde:** Über die Radioaktivität der Gase, die aus Thermalquellen stammen. (Compt. rend. 1906, **142**, 1462—1465; Chem. Zentralblatt 1906, II, 396.)

G. Gehlhoff: Über die Radioaktivität und Emanation einiger Quellensedimente. (Physikal. Zeitschr. 1906, **7**, 590—593; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1018.)

A. Hauser: Die Radioaktivität des Teplitz-Schönhauser Thermalwassers. (Physikal. Zeitschr. 1906, **7**, 593—594; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1019.)

E. Severin und **Hurmuzescu:** Die Radioaktivität des Bodens und der Mineralwässer von Slanic. (Ann. scient. Univ. Jassy 1906, **4**, 85—86; Chem. Zentrbl. 1906, II, 814.)

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Stadt Magdeburg. Sonderabdruck aus dem Verwaltungsbericht 1906/7. 5 S. 4°. — Der Bericht enthält kurze Angaben über Gründung und Einrichtung des am 1. Januar 1907 eröffneten unter Leitung von Dr. G. Kappeller stehenden Nahrungsmitteluntersuchungsamtes der Stadt Magdeburg. In den Monaten Januar, Februar und März 1907 wurden 458 Proben untersucht, von denen 103 = 22,5 % zu beanstanden waren. Es wurden u. a. untersucht: 11 Spirituosen, 16 Brot, 68 Fett, 14 Essig, 74 Fleisch, 4 Fruchtsäfte, 33 Gewürze, 12 Honig, 10 Käse, 9 Kaffee und Ersatzmittel. 15 Kakaowaren, 4 Zuckerbäckerwaren, 6 Konserven, 5 Limonaden, 52 Mehl, 44 Milch, 8 Obst, 9 Tee, 10 Wasser, 1 Wein, 21 Wurst, 4 Zucker, 20 Gebrauchsgegenstände u. s. w. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Schwyz. Die diesjährige Versammlung fand am 27. und 28. September unter dem Vorsitze von Dr. Bertschinger-Zürich statt. Vertreten waren durch ihre amtlichen Chemiker die Kantone Aargau, Basel-Stadt, Bern, Freiburg, Genf, Glarus, Graubünden, Luzern, Neuenburg, St. Gallen, Solothurn, Schaffhausen, Schwyz, Thurgau, Waadt, Zürich (Stadt und Kanton) und Zug. Als Vertreter der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker nahm Professor Dr. Bömer-Münster i. W. an der Versammlung teil. Bundesrat Ruchet und Professor Dr. Lunge wurden zu Ehrenmitgliedern ernannt. Nach Anhörung verschiedener Anregungen von Vereinsmitgliedern, welche zur Einsetzung von zwei Kommissionen betreffend griechische Weine und betreffend Meßgerätschaften führten, referierte Prof. Schaffer-Bern über das schweizerische Lebensmittelbuch, das nun in zweiter, revidierter Auflage vorliegt. Die Versammlung beschloß nach einem Referate von Professor Kreis-Basel, die schweizerische Weinstatistik einschl. Statistik über die Weinmoste im nächtsen Jahre fortzusetzen. Rege Diskussionen brachten die Referate über die Unfallversicherung (Referent Kantonschemiker Schmid-Frauenfeld) und über die Milchhygiene (Referent Professor J. Weber-Winthertur). Die Anträge dieser beiden Spezialkommissionen fanden beifällige Aufnahme. Es wurde ferner noch das Referat von Dr. Ambühl-St. Gallen, über Revision des Gebührentarifs entgegengenommen. Mittags fand ein Festessen im Hotel „Rößli" statt. Hierauf fand ein Besuch des Kantonarchives und am Nachmittag ein Spaziergang nach der Insel Schwanau statt. Am Samstag hielt Prof. Kreis-Basel einen Vortrag über die Untersuchung der Trinkbranntweine. Dusserre-Lausanne und Kehlhofer-Wädenswil referierten über die Untersuchung und Beurteilung der zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten benutzten Kresolpräparate und Professor Schaffer-Bern über Vorbruchbutter. Ein Ausflug nach Brunnen schloß die Versammlung. In der agrikultur-chemischen Sektion referierten am Donnerstag den 26. September C. Dusserre und Th. Biéler-Lausanne über die Bestimmung des Schwefels in Polysulfiden und des Arsens in Arsenpräparaten und W. Kehlhofer-Wädenswil über einige Gesichtspunkte bei der Herstellung der Bordeauxbrühe. Nächster Versammlungsort ist Aarau.

Düsseldorf. Durch Erlasse des zuständigen Ministers vom 7. Mai bezw. 14. Juni 1907 sind 1. das Chemische Untersuchungsamt der Stadt Elberfeld für die Stadt Elberfeld, 2. das Chemische Untersuchungsamt der Stadt Crefeld für den Bezirk der Stadt Crefeld, 3. das Untersuchungsamt der Stadt Oberhausen für die Stadt Oberhausen, 4. unter Aufhebung der am 12. März 1900 ausgesprochenen Anerkennung des Düsseldorfer Untersuchungsamtes für den Kreis Neuß das neu errichtete Untersuchungsamt in Neuß als öffentliche Anstalten im Sinne des § 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 anerkannt worden.

Kaldenkirchen. Ein Nahrungsmitteluntersuchungsamt für den Kreis Kempen ist in Kaldenkirchen, Bezirk Düsseldorf, errichtet. Vorsteher ist der Nahrungsmittelchemiker Dr L. Waters.

Ulm. Das Chemische Untersuchungsamt der Stadt Ulm ist durch Ministerialverfügung vom 3. Juli 1907 den staatlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln gleichgestellt worden, die zur Ausbildung der Nahrungsmittelchemiker befugt sind.

Mannheim. Gemäß § 16 Abs. 4 der Vorschriften, betreffend die Prüfung der Nahrungsmittelchemiker ist das städtische Untersuchungsamt Mannheim den staatlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln gleichgestellt worden.

Berlin. Am 30. Juli wurde die Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung eröffnet. Sie wird unter Beihilfe des Staates durch die preußischen Landwirtschaftskammern, den Verband deutscher Müller und den Zentralverband deutscher Bäckerinnungen Germania betrieben und unterhalten. Die wissenschaftliche Leitung ist für die botanisch-bakteriologische Abteilung Dr. J. Buchwald und für die chemische Abteilung Dr. M. P. Neumann übertragen worden.

Schluß der Redaktion am 9. Oktober 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 9. 1. November 1907. 14. Band.

Ingwer und extrahierter Ingwer.

Von

R. Reich.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygienischen Institut Leipzig.

In Deutschland findet der Ingwer als Gewürz zwar nicht eine so allgemeine und vielseitige Verwendung wie in England und Amerika, keineswegs aber eine so geringe, als man nach den Ausführungen von Buchwald[1]), Hager-Mez[2]) und Möller[3]) annehmen könnte.

Daß Ingwerpulver in Deutschland nicht oder nur wenig gehandelt wird, trifft nach meinen Erfahrungen jedenfalls für Sachsen nicht zu. Bei Ausführung der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle fand ich vielmehr, daß selbst in den kleinen Materialläden der ländlichen Bezirke nicht selten neben ganzem Ingwer auch Ingwerpulver feilgehalten wird. Spaeth[4]) hat in Bayern dieselbe Beobachtung gemacht.

Unter Ingwer schlechthin versteht man die ungeschälten und geschälten Rhizome von Zingiber officinale. Die wichtigsten Handelssorten sind der Jamaika-, Cochin-, Bengal-, Japan- und Afrika-Ingwer. Die beste, im Aroma feinste Sorte, der Jamaika-Ingwer wird, wie mir Gewürzmühlen und Importgeschäfte versicherten, zurzeit in Deutschland nicht gehandelt.

Ingwerpulver wird sowohl aus geschältem als auch ungeschältem Ingwer hergestellt und ist das im Kleinhandel erhältliche Pulver vielfach ein Gemisch verschiedener Ingwersorten; so werden dunkele Bengal- und Afrikaner-Ingwer mit Japan-Ingwer oder Cochin-Ingwer-Abfällen verschnitten, um eine hellere Ware zu erzielen.

Zu den Fälschungen des gemahlenen Ingwers ist in erster Linie der Zusatz von extrahiertem Ingwer zu zählen. Daß diese Fälschung keineswegs zu den Seltenheiten gehört, erhellt daraus, daß eine große Gewürzmühle sogar in ihren gedruckten Preislisten ein Gemisch von Bengal-Ingwer mit extrahiertem Cochin-Ingwer, unter der Bezeichnung: „Reingemahlener Ingwer mit 50% extrahiertem Ingwer" anbot.

Die wirksamen und wertvollen Gewürzbestandteile des Ingwers sind ätherisches Öl und scharf schmeckendes Harz. Da diese dem extrahierten Ingwer ganz oder zum Teil fehlen, so hat man den Nachweis einer derartigen Fälschung in Ingwer-

---

[1]) Arbeiten aus dem Kais. Gesundh.-Amte 1899, 15, 244.
[2]) Hager-Mez, Das Mikroskop und seine Anwendung. 9. Aufl., 1904, S. 212.
[3]) Möller, Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel. 2. Aufl., 1905, S. 541.
[4]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 23.

pulvern ähnlich wie bei anderen Gewürzen in der Weise geführt, daß man den verdächtigen Ingwer mit geeigneten Extraktionsmitteln behandelte und die gefundenen Extraktwerte mit den aus normaler Handelsware erhaltenen in Vergleich setzte. So wurden mit Hilfe von Äther, Petroläther, Alkohol, Methylalkohol und Wasser Extraktwerte ermittelt. Auch die Bestimmung der Mineralbestandteile, insbesondere das Verhältnis der in Wasser löslichen zu den in Wasser unlöslichen Aschenanteilen spielt bei Ingweruntersuchungen eine große Rolle.

In neuerer Zeit sind es besonders Winton, Ogden und Mitchell[1]) gewesen, welche die Untersuchung der hauptsächlichsten Gewürze, darunter auch Ingwer in umfassender Weise ausgeführt und verschiedene Untersuchungsmethoden ausgearbeitet haben, die bei der Prüfung der Gewürze wertvolle Dienste leisten.

J. König[2]) hat die wichtigsten, von verschiedenen Chemikern ausgeführten Ingweranalysen — es sind 113 — gesammelt und tabellarisch zusammengestellt. Von diesen 113 Analysen entfallen auf die in Deutschland geführten vier Sorten insgesamt 55 Analysen, davon auf Bengal-Ingwer nur 6, auf Japan-Ingwer 10, auf Afrika-Ingwer 13 und auf Cochin-Ingwer 26. Die in der Tabelle zusammengestellten, für die Cochin-, Bengal-, Japan- und Afrika-Ingwer ermittelten Extraktwerte sind nun aber keineswegs alle unter einander vergleichbar, da die von den verschiedenen Chemikern angewendeten Methoden vielfach voneinander abweichen. So wurde z. B. der Alkohol-Extrakt von dem einen durch Extraktion mit siedendem Alkohol, von dem anderen durch kalte Extraktion erhalten, ein dritter führte die Bestimmung nach vorhergegangener Äther-Extraktion aus. Ähnlich verhält es sich bei der Bestimmung des Äther-Extraktes; bald wurde das Gewürz vor der Äther-Extraktion bei 100° getrocknet, bald direkt in lufttrocknem Zustande mit Äther erschöpft.

Ein einheitliches, vollständiges Bild über die Zusammensetzung des Cochin-, Japan-, Bengal- und Afrika-Ingwers vermag diese Zusammenstellung somit nicht zu geben, auch ist die Zahl der auf die einzelnen Sorten entfallenden Untersuchungen zum Teil sehr gering. Aus diesem Grunde habe ich von den genannten, in Deutschland bevorzugten vier Ingwersorten eine größere Anzahl Proben untersucht, um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, welche Untersuchungsmethoden für die Beurteilung der Ingwer die besten Dienste leisten, in welchen Grenzen sich die einzelnen Extraktwerte bei den genannten Ingwersorten bewegen und ob nach den bisher üblichen Verfahren eine Verfälschung mit extrahiertem Ingwer in Ingwerpulvern nachgewiesen werden kann.

Die zur Untersuchung gelangten 50 im ganzen Zustand bezogenen Ingwerproben stammten teils von Hamburger Importhäusern, und von Leipziger und Dresdener Gewürzmühlen, teils sind sie bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle bei Kleinhändlern eingekauft worden.

Von Ingwerpulvern untersuchte ich 31 Proben, von welchen 22 als rein in Geschäften entnommen waren, während bei 3 Proben die Angabe des Zusatzes von fettem Öl, bezw. fettem Öl und extrahiertem Ingwer vorlag und 6 Proben als einer Fälschung mit extrahiertem Ingwer verdächtig zur Untersuchung an die Anstalt ein-

---

[1]) 22. u. 23. Annual report of the Connecticut Agricultural Experiment Station 1898, S. 144 u. 184, und 1899, S. 102.

[2]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel IV. Aufl. 1903, 1, 975.

geliefert waren. Ferner wurden noch 4 extrahierte bezw. abdestillierte Ingwer und 2 Ingwerschneideabfälle und Absiebsel analysiert.

I. Untersuchungsmethoden.

In Übereinstimmung mit Winton, Ogden und Mitchell wurden bestimmt:

1. Wasser.
2. Mineralstoffe, und zwar der Gesamt-Mineralstoffgehalt, der in Wasser lösliche, der in Wasser unlösliche und der in 10%-iger Salzsäure unlösliche Anteil der Asche (Sand).
3. Flüchtiger und nichtflüchtiger Ätherextrakt.
4. Alkoholextrakt.

Diese Bestimmungen wurden im wesentlichen nach den von Winton, Ogden und Mitchell[1]) aufgestellten Vorschriften, wie sie von der Association of officinal agricultural Chemists" im November 1901 in „The provisional methods for the analysis of foods' aufgenommen worden sind, ausgeführt. Einige kleine Abweichungen von diesen Vorschriften werden weiter unten besprochen werden.

Außerdem wurden noch ermittelt:

5. Der Alkoholextrakt nach der Ätherextraktion.
6. Der Petrolätherextrakt.
7. Der Methylalkoholextrakt.

Die in Wasser unlöslichen Mineralstoffe habe ich abweichend von Winton, als sandfreie angegeben; es wurde also von dem ermittelten Wert des in Wasser unlöslichen Anteiles der Asche, der in einer zweiten Analyse ermittelte in 10%-iger Salzsäure unlösliche Rückstand (= Sand) in Abzug gebracht. Es erwies sich dies als vorteilhaft, um zu verhindern, daß, bei durch Sand stark verunreinigten Ingwern, das natürliche Verhältnis der in Wasser löslichen, zu den in Wasser unlöslichen Mineralstoffen verschoben wird.

Von einer direkten Bestimmung des ätherischen Öles habe ich bei meinen Untersuchungen abgesehen, da eine solche in der Praxis möglichst umgangen wird und vielfach nicht durchführbar ist. Die unter gleichen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen der flüchtigen und nichtflüchtigen Ätherextrakte leisten für die Beurteilung des Ingwers in bezug auf seinen Gewürzwert sehr gute Dienste.

Der Winton'sche Alkoholextrakt enthält, da Winton von einem vollständigen Erschöpfen des Ingwers im Soxhlet-Apparat abgesehen hat und die Extraktion bei Zimmertemperatur ausführt, zwar nicht die sämtlichen in Alkohol löslichen Stoffe aber doch alle wirksamen scharfschmeckenden Harzbestandteile des Ingwers. Die Bestimmung ist schnell und leicht ausführbar. Es wurden nach dieser Methode stets gut übereinstimmende Extraktwerte erhalten.

Der Alkoholextrakt nach der Ätherextraktion kann naturgemäß nicht so wertvolle Aufschlüsse über die Beschaffenheit des Gewürzes liefern, wie der Ätherextrakt, da ja durch Äther dem Ingwer bereits die wertvollen und zur Beurteilung wichtigsten Bestandteile entzogen werden, doch gibt auch diese Bestimmung für die Beurteilung und Charakterisierung der verschiedenen Ingwersorten brauchbare Anhaltspunkte. Der Extrakt wurde durch 18- bis 20-stündiges Erschöpfen des vorher mit Äther

---

[1]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 939.

behandelten Ingwers mit absolutem Alkohol hergestellt, wobei der Alkohol im Extraktionskölbchen durch gleichmäßiges Erwärmen auf einem Asbestdrahtnetz zum Sieden erhitzt wurde.

Die Petrolätherextraktion wurde in der nämlichen Weise, wie die Winton'sche Ätherextraktion ausgeführt; verwendet wurde leichtsiedender Petroläther vom Siedepunkt 40—50°.

Die Bestimmung des Methylalkoholextraktes erfolgte nach Art der Winton'schen Alkoholextraktbestimmungen auf kaltem Wege unter Verwendung des käuflichen 99%-igen Methylalkohols. Die durch Extraktion mit Alkohol, Petroläther und Methylalkohol erhaltenen Auszüge wurden, nach dem Abdestillieren der betreffenden Lösungsmittel, in gleicher Weise, wie der Winton'sche Ätherextrakt bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Bestimmung des Petrolätherextraktes hat sich besonders bei der Untersuchung solcher Ingwerpulver bewährt, welche mit extrahiertem Ingwer oder mit fettem Öl vermahlen waren, während sich der Methylalkoholextrakt zur Charakterisierung einzelner Ingwersorten als brauchbar erwiesen hat.

II. Untersuchung von ganzen Ingwern.

Die ganzen Ingwerstücke wurden ohne vorherige Reinigung, so, wie sie von Importfirmen, von Gewürzmühlen und von Kleinhändlern bezogen waren, zum Zwecke der Untersuchung zu feinem Pulver gestoßen und gesiebt.

A. Cochin-Ingwer.

Cochin-Ingwer ist die beste und teuerste der in Deutschland geführten Sorten. Gute Qualitäten stehen etwa doppelt so hoch im Preis, als die Japan-, Bengal- oder Afrika-Ingwer. Die einzelnen Rhizomstücke des Cochin-Ingwers sind sorgfältig geschält, meist ungeteilt und von gelblicher bis rötlicher Farbe. In Deutschland werden von den vier Marken A, B, C, D hauptsächlich Cochin B und C gehandelt. Cochin B unterscheidet sich von Cochin C durch etwas größere, längere Teilstücke. In gepulvertem Zustande ist der Cochin von hellgelber Farbe, besitzt einen scharfen langanhaltenden brennenden Geschmack und feinen, etwas an Citronenöl erinnernden Geruch. Die alkoholischen oder ätherischen Auszüge des Cochin-Ingwers sind von rein gelber Farbe. Untersucht wurden von mir 13 Cochin-Ingwer. Mit Ausnahme einer, als gewaschener Cochin-Ingwer bezeichneten Probe, waren sämtliche Cochin-Ingwer mit einer leichten Kalkschicht bedeckt.

Um die Menge des anhaftenden Kalkes zu ermitteln, wurden die ganzen Cochin-Ingwer-Stücke mit kaltem Wasser abgespült und darauf wurde im Waschwasser die Kalkmenge ermittelt. Die Untersuchung ergab auf 100 g Ingwer:

an gesamten, abwaschbaren Mineralstoffen . .	0,5496—0,7248 g
davon waren schwefelsaurer Kalk ($CaSO_4$) . .	0,3072—0,4724 g
„ „ kohlensaurer Kalk ($CaCO_3$) . .	0,0115—0,0156 g

Die Kalkung ist somit mit Gips erfolgt.

Die Untersuchungsergebnisse der Cochin-Ingwer sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I. Cochin-Ingwer.

No.	Bezeichnung und Herkunft	Wasser	Mineralstoffe				Äther-Extrakt		Alkohol-Extrakt		Petroläther-Extrakt	Methylalkohol-Extrakt
			Gesamtasche	in Wasser löslich	in Wasser unlöslich (sandfrei)	Sand	flüchtig	nichtflüchtig	nach Ätherextraktion	nach Winton		
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	Cochin C von Hamburger Importfirmen	12,59	4,22	2,54	1,56	0,12	1,38	3,27	2,08	3,88	2,01	4,94
2	Cochin C von Hamburger Importfirmen	10,40	4,98	2,47	2,39	0,12	1,33	3,77	1,49	4,10	2,49	—
3	Von Dresdener und Leipziger Gewürzmühlen B	12,36	3,33	1,64	1,50	0,19	1,45	3,02	1,51	3,50	—	—
4	Von Dresdener und Leipziger Gewürzmühlen C	11,18	4,13	2,42	1,58	0,13	1,65	3,64	2,06	4,38	2,42	4,44
5	Von Dresdener und Leipziger Gewürzmühlen C naturell . .	11,80	4,20	2,35	1,72	0,13	1,05	3,16	1,85	3,66	1,95	4,14
6	Von Dresdener und Leipziger Gewürzmühlen C gewaschen.	11,92	3,48	1,91	1,37	0,15	1,08	3,19	1,75	3,60	2,00	4,33
7	Bei Kleinhändlern entnommen	10,98	4,97	2,62	2,17	0,18	1,59	3,54	2,05	4,54	2,27	—
8	Bei Kleinhändlern entnommen	12,04	3,77	2,18	1,40	0,19	1,34	3,37	1,75	3,49	—	—
9	Bei Kleinhändlern entnommen	11,43	3,94	2,39	1,36	0,19	1,30	3,77	2,11	4,32	—	—
10	Bei Kleinhändlern entnommen	11,00	4,65	2,50	1,96	0,19	1,53	3,68	1,90	3,96	—	—
11	Bei Kleinhändlern entnommen	11,55	4,66	2,96	1,65	0,05	1,26	3,45	1,95	4,08	2,25	—
12	Bei Kleinhändlern entnommen	11,73	3,47	2,04	1,34	0,09	1,45	3,08	—	—	2,14	4,28
13	Bei Kleinhändlern entnommen	12,38	4,61	2,21	2,20	0,20	1,58	3,27	—	—	2,18	—
	Mittel	**11,64**	**4,18**	**2,33**	**1,71**	**0,15**	**1,38**	**3,40**	**1,86**	**3,96**	**2,19**	**4,43**
	Höchst	12,59	4,98	2,96	2,39	0,20	1,65	3,77	2,11	4,54	2,49	4,94
	Niedrigst	10,40	3,33	1,64	1,34	0,05	1,05	3,02	1,49	3,49	1,95	4,14

Der Mineralstoffgehalt war bei sämtlichen Cochin-Ingwern ein ziemlich gleichmäßiger und war ebenso wie der Sandgehalt, ein niedriger. Die Menge der in Wasser löslichen Mineralstoffe war bei allen Proben größer als die der in Wasser unlöslichen sandfreien Mineralstoffe.

Die für die 13 Cochin-Ingwer ermittelten Äther-, Alkohol-, Petroläther- und Methylalkoholextraktwerte bewegten sich in verhältnismäßig engen Grenzen und wird hierdurch bewiesen, daß die Cochin-Ingwer, von den verschiedensten Bezugsquellen stammend, eine sehr konstante chemische Zusammensetzung besitzen.

B. Japan-Ingwer.

Japan-Ingwer ist ein durch Abreiben zwischen Steinen von den braunen Korkpartien zum größten Teil befreiter Ingwer. Die Rhizomstücke sind kurz und breit, meist nur wenig verzweigt, stets gekalkt und von grauweißer Farbe. Er wird hauptsächlich zu Mahlzwecken verwendet.

Untersucht wurden 10 Proben, hiervon stammten 9 aus Gewürzmühlen und eine (No. 14) direkt von einer Hamburger Importfirma.

Auch beim Japan-Ingwer wurde der anhaftende Kalk durch vorsichtiges Abwaschen mit kaltem Wasser entfernt. Es wurden gefunden auf 100 g Japan-Ingwer:

an abwaschbaren Mineralstoffen . . . . . . 0,9100—1,2650 g
davon waren kohlensaurer Kalk ($CaCO_3$) . . 0,5413—0,7892 g
„ „ schwefelsaurer Kalk ($CaSO_4$) . . 0,0427—0,0581 g

Der Japan-Ingwer war somit mit kohlensaurem Kalk und nicht, wie der Cochin-Ingwer, mit Gips überzogen.

Die bei der Untersuchung des Japan-Ingwers ermittelten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II. Japan-Ingwer.

No.	Bezeichnung und Herkunft	Wasser	Mineralstoffe: Gesamt-Asche	Mineralstoffe: in Wasser löslich	Mineralstoffe: in Wasser unlöslich (sandfrei)	Mineralstoffe: Sand	Äther-Extrakt: flüchtig	Äther-Extrakt: nicht-flüchtig	Alkohol-Extrakt: nach Ätherextraktion	Alkohol-Extrakt: nach Winton	Petroläther-Extrakt	Methylalkohol-Extrakt
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
14	Von Hamburger Importfirma	12,44	6,44	3,04	3,04	0,36	1,48	5,16	2,91	5,16	3,19	7,86
15	Von Dresdener und Leipziger Gewürzmühlen bezogen	13,26	4,11	2,09	1,79	0,28	0,90	3,72	3,22	5,26	2,51	6,26
16		12,07	3,24	1,92	1,12	0,20	1,04	4,14	4,18	5,08	2,55	7,46
17		13,64	4,19	1,52	2,38	0,29	1,62	4,17	2,90	6,36	3,30	7,50
18		13,30	4,50	2,00	2,18	0,32	1,50	4,37	4,22	6,04	2,84	6,80
19		9,93	4,89	2,18	2,42	0,29	1,42	5,16	2,69	6,44	3,72	7,30
20		13,80	4,58	1,86	2,40	0,32	1,02	4,42	4,46	5,83	2,95	7,18
21		9,20	5,18	1,80	2,86	0,52	1,89	4,47	3,75	6,12	3,44	—
22		9,74	4,58	1,86	2,42	0,30	1,56	4,03	3,31	5,90	—	—
23		9,40	4,80	2,16	2,50	0,14	1,40	5,11	2,89	—	—	—
	Mittel	**11,68**	**4,65**	**2,04**	**2,31**	**0,30**	**1,38**	**4,48**	**3,45**	**5,80**	**3,06**	**7,19**
	Höchst	13,80	6,44	3,04	3,04	0,52	1,98	5,16	4,46	6,44	3,72	7,86
	Niedrigst	9,20	3,24	1,52	1,12	0,14	0,90	3,72	2,69	5,08	2,51	6,26

Die Werte für den Wassergehalt weisen bei den untersuchten 10 Proben ziemlich erhebliche Schwankungen auf; das gleiche gilt auch von dem Mineralstoffgehalt.

Das Verhältnis der in Wasser löslichen Mineralstoffe zu den in Wasser nicht löslichen Mineralstoffen ist kein konstantes. Der wasserlösliche Anteil der Asche ist bald größer, bald gleich, in den meisten Fällen aber kleiner, als die Menge der in Wasser unlöslichen sandfreien Mineralstoffe, was naturgemäß durch den wechselnden, dem Ingwer oberflächlich anhaftenden Kalkgehalt bedingt wird.

Auffallend hoch waren beim Japan-Ingwer die Werte für den Alkoholextrakt nach der Ätherextraktion, auch die Werte für den Methylalkoholextrakt waren hoch, wohingegen für flüchtigen Ätherextrakt in einzelnen Fällen sehr niedrige Werte gefunden wurden.

C. Bengal-Ingwer.

Die in Deutschland officinelle und auch als Gewürz am meisten verwendete Ingwersorte ist der Bengal-Ingwer. In der äußeren Beschaffenheit zeigen die einzelnen Rhizomstücke große Verschiedenheiten. Die Stücke, die als ganzer Ingwer im Kleinhandel feilgehalten werden, sind zumeist groß, dick, breit, fingerartig verzweigt, und besonders an den Seitenflächen tief geschält und von grauer oft grau-schwarzer Farbe, wohingegen die im Großhandel als „Bengal naturell" bezeichneten Sorten neben den beschriebenen Stücken stets noch reichliche Mengen dünner, langer, wenig verzweigter, sehr stark runzliger, mit dickem braunem Kork versehener Rhizomstücke aufweisen.

Wie mir von Gewürzmüllern mitgeteilt wurde, findet tatsächlich ein Sortieren

statt. Die großen Stücke werden als ganzer Ingwer verkauft, die unansehnlichen aber zu Mahlzwecken verwendet.

Es wurden von mir 18 Bengal-Ingwer untersucht. Die Analysenergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle III niedergelegt:

Tabelle III. Bengal-Ingwer.

No.	Bezeichnung und Herkunft	Wasser	Mineralstoffe				Äther-Extrakt		Alkohol-Extrakt		Petroläther-Extrakt	Methylalkohol-Extrakt
			Gesamt-Asche	wasserlöslich	wasserunlöslich (sandfrei)	Sand	flüchtig	nichtflüchtig	nach Ätherextraktion	nach Winton		
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
24	Bengal naturell von Hamburger Importhäusern	11,83	7,01	3,60	1,44	1,97	1,30	3,97	1,50	4,10	2,25	5,32
25	Bengal naturell von Hamburger Importhäusern	12,11	6,50	2,56	1,41	2,53	1,63	4,13	1,64	4,49	2,65	—
26	Bengal naturell von Hamburger Importhäusern	11,94	7,04	3,19	1,48	2,37	1,71	4,17	1,71	4,44	2,63	—
27	Von Dresdener und Leipziger Gewürzmühlen: Gewaschener Bengal	12,65	6,52	3,91	1,40	1,21	2,12	4,67	1,85	5,35	3,09	—
28	Von Dresdener und Leipziger Gewürzmühlen: Bengal naturell	12,14	7,27	3,34	1,57	2,36	2,15	4,10	2,76	5,01	2,54	—
29	" "	12,01	8,68	3,16	2,22	3,30	2,08	4,56	2,98	5,20	2,88	6,46
30	Gewaschener Bengal [1]	12,98	6,21	2,98	1,64	1,59	1,17	2,84	1,50	3,44	1,96	3,82
31	" "	13,04	7,81	3,49	2,02	2,30	1,38	4,51	2,40	5,24	2,72	5,67
32	Bengal naturell	12,64	6,07	2,59	1,70	1,78	1,77	4,32	2,17	4,46	2,64	5,22
33	Bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle bei Kleinhändlern entnommen	13,85	5,81	3,02	1,36	1,43	1,94	3,39	1,89	3,24	2,09	—
34	Bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle bei Kleinhändlern entnommen	12,94	6,23	3,47	1,51	1,25	1,28	3,50	1,39	3,71	2,08	—
35	Bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle bei Kleinhändlern entnommen	13,04	6,81	4,03	1,17	1,61	1,41	3,24	1,31	3,66	—	—
36	Bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle bei Kleinhändlern entnommen	12,61	5,48	2,82	1,05	1,61	1,23	3,28	1,72	3,62	—	—
37	Bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle bei Kleinhändlern entnommen	11,69	9,33	3,51	2,03	3,79	1,88	4,66	2,46	4,90	—	6,08
38	Bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle bei Kleinhändlern entnommen	12,77	8,35	4,51	1,82	2,02	1,41	4,20	1,58	—	2,34	—
39	Bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle bei Kleinhändlern entnommen	11,93	6,09	3,88	0,99	1,22	1,21	3,22	1,21	3,95	2,31	—
40	Bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle bei Kleinhändlern entnommen	12,66	8,88	4,19	1,78	2,91	1,52	4,94	1,99	5,14	—	—
41	Bei der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle bei Kleinhändlern entnommen	12,37	6,99	3,78	1,60	1,61	1,55	3,72	—	4,10	2,29	—
	Mittel	**12,51**	**7,06**	**3,45**	**1,57**	**2,05**	**1,60**	**3,97**	**1,88**	**4,36**	**2,46**	**5,48**
	Höchst	13,85	9,33	4,51	2,22	3,79	2,15	4,94	2,98	5,35	3,09	6,46
	Niedrigst	11,69	5,48	2,56	0,99	1,21	1,17	2,84	1,21	3,24	1,96	3,82

Bengal-Ingwer ist ein bedeckter Ingwer; die Rhizomstücke sind, wie bereits beschrieben worden ist, noch ganz oder zum größten Teil mit Kork und Rinde, an denen sich vielfach reichliche Mengen Erde und Sand befinden, versehen. Besonders die als „Bengal naturell" bezeichnete Ware ist so schmutzig, daß sie vor ihrer Verwendung sehr sorgfältig gereinigt werden muß und alsdann als „gewaschener Bengal-Ingwer" in den Handel kommt.

Die Sandteilchen haften jedoch so fest im Kork und an der Rinde, daß auch die gewaschenen Sorten noch vielfach einen hohen Mineralstoffgehalt zeigen.

Auch die Bengal-Ingwer wurden zum Zwecke der chemischen Untersuchung ohne vorherige Reinigung, so wie ich sie bezogen hatte, gepulvert.

Bei den Ingwern No. 29, 37, 38, 40 betrug die Gesamtasche mehr als 8 %; sie überschritt somit die von den „Vereinbarungen" festgesetzte Höchstgrenze. Die Menge

[1]) Fast kork- und rindenfreie Stücke.

der in Wasser löslichen Mineralstoffe war bei Bengal-Ingwer stets beträchtlich höher, als der in Wasser unlösliche sandfreie Aschenanteil. Der Sandgehalt war stets sehr hoch und betrug bei den Proben No. 29 und 37 mehr als 3 %.

Die ermittelten Extraktwerte weisen ziemlich bedeutende Schwankungen auf. Die niedrigsten Werte wurden bei No. 30 gefunden. Diese als gewaschener Bengal-Ingwer bezeichnete Probe bestand aus großen, sehr dicken und sehr breiten Rhizomstücken; Kork und Rinde fehlten fast ganz, die Farbe war schmutzig, grauweiß. Die höchsten Werte zeigten die an Kork und Rinde reichen, in der Farbe dunkelbraunen Stücke.

Die Ingwer No. 24—26, 28, 29 und 32 waren Durchschnittsproben größerer Ingwersendungen; sie entsprechen der zur Herstellung von Ingwerpulvern im Großbetrieb verwendeten Rohware.

D. Afrika-Ingwer.

Der Afrika-Ingwer ist gleichfalls zu den bedeckten Ingwern zu zählen. Die einzelnen Rhizomteile dieser Sorte sind durchschnittlich viel kürzer, dünner und weniger breit, als die des Bengal-Ingwers. Die Farbe, besonders die der Korkpartien, ist mehr rotbraun. Wie beim Bengal-Ingwer, so gibt es auch beim Afrika-Ingwer Stücke mit reichlichen Mengen Kork und solchen, bei denen diese Partien an den Seitenflächen abgeschabt sind.

Zur Untersuchung kamen 9 Proben, welche ich von Hamburger Importhäusern (No. 42 und 43) und Dresdener und Leipziger Gewürzmühlen (No. 44—50) erhalten hatte. Im Kleinhandel habe ich den ganzen Afrika-Ingwer nicht angetroffen; er findet aber zur Herstellung von Ingwerpulver und namentlich zur Gewinnung des ätherischen Ingweröles ausgedehnte Verwenduug.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle IV zusammengestellt:

Tabelle IV. Afrika-Ingwer.

No.	Bezeichnung und Herkunft	Wasser	Mineralstoffe				Äther-Extrakt		Alkohol-Extrakt		Petroläther-Extrakt	Methylalkohol-Extrakt
			Gesamt-Asche	wasser-löslich	wasser-unlöslich (sandfrei)	Sand	flüchtig	nicht-flüchtig	nach Ätherextraktion	nach Winton		
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
42	Von Hamburger Importfirmen bezogen	11,16	4,11	2,37	1,52	0,22	2,50	6,03	1,54	5,94	4,19	7,22
43[1]		13,07	4,06	1,80	1,44	0,82	2,95	6,58	1,40	6,39	4,85	7,60
44	Von Dresdener und Leipziger Gewürzmühlen bezogen	12,05	6,22	1,77	1,98	2,47	2,69	5,66	1,70	—	4,22	6,22
45[1]		12,54	4,95	1,78	1,91	1,26	2,70	7,17	2,16	7,60	5,16	7,84
46		13,09	3,29	1,63	1,07	0,59	2,27	6,50	1,45	6,82	4,83	—
47		13,00	3,59	2,56	0,95	0,08	2,13	5,71	1,55	5,80	4,15	6,42
48		13,65	3,47	1,87	1,23	0,37	2,10	5,74	1,39	6,00	3,91	—
49[1]		13,03	5,10	2,03	2,02	1,05	2,40	7,00	1,72	6,50	—	7,40
50[1]		13,05	4.50	1,95	1,90	0,65	3,08	8,08	2,42	8,05	5,77	9,58
	Mittel	**12,74**	**4,37**	**1,97**	**1,56**	**0,84**	**2,54**	**6,50**	**1,70**	**6,64**	**4,64**	7,47
	Höchst	13,65	6,22	2,56	2,02	2,47	3,08	8,08	2,42	8,05	5,77	9.58
	Niedrigst	11,16	3,29	1,63	0,95	0,08	2,10	5,66	1,39	5,80	3,19	6,22

[1]) Hauptsächlich aus Kork und Rinde bestehende Stücke.

Der Mineralstoffgehalt ist beim Afrika-Ingwer durchschnittlich niedriger als beim Bengal-Ingwer. Es scheint, daß beim Einsammeln dieses Ingwers größere Sorgfalt angewendet wird, als bei dem des Bengal-Ingwers. Auch beim Afrika-Ingwer war die Menge der in Wasser löslichen Mineralstoffe stets größer als die der in Wasser unlöslichen sandfreien Mineralstoffe. Der Sandgehalt war in den meisten Fällen gering.

Die Ingwerproben No. 42, 44, 46, 47, 48 waren Durchschnittsproben größerer Sendungen, die Ingwerproben No. 43, 45, 49 und 50 ausgelesene, an Kork und Rinde sehr reiche Stücke.

Der Gehalt an flüchtigem Ätherextrakt, nichtflüchtigem Ätherextrakt, Winton'schem Alkoholextrakt, Petroläther- und Methylalkoholextrakt war bei den Afrika-Ingwern stets ein sehr hoher, namentlich sind die Korkpartien ganz außerordentlich reich an ätherischem Öl und Harz. Im Verhältnis hierzu muß der Alkoholextrakt nach der Ätherextraktion als niedrig bezeichnet werden.

In der nachfolgenden Tabelle V sind die für Cochin-, Bengal-, Japan- und Afrika-Ingwer ermittelten Durchschnitts-, Höchst- und Niedrigstwerte der einzelnen Extrakte übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle V. Zusammenstellung der für Cochin-, Japan-, Bengal- und Afrika-Ingwer gefundenen Werte.

Bezeichnung der Sorte		Wasser	Mineralstoffe				Äther-Extrakt		Alkohol-Extrakt		Petroläther-Extrakt	Methylalkohol-Extrakt
			Gesamt-Asche	wasserlöslich	wasserunlöslich (sandfrei)	Sand	flüchtig	nichtflüchtig	nach Ätherextraktion	nach Winton		
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Cochin-Ingwer	Mittel	**11,64**	**4,18**	**2,33**	**1,71**	**0,15**	**1,38**	**3,40**	**1,86**	**3,96**	**2,19**	**4,48**
	Höchst	12,59	4,98	2,96	2,39	0,20	1,65	3,77	2,11	4,54	2,49	4,94
	Niedrigst	10,40	3,33	1,64	1,34	0,05	1,05	3,02	1,49	3,49	1,95	4,14
Japan-Ingwer	Mittel	**11,68**	**4,65**	**2,04**	**2,31**	**0,30**	**1,38**	**4,48**	**3,45**	**5,80**	**3,06**	**7,19**
	Höchst	13,80	6,44	3,04	3,04	0,52	1,89	5,16	4,46	6,44	3,72	7,86
	Niedrigst	9,20	3,24	1,52	1,12	0,14	0,90	3,72	2,69	5,08	2,51	6,26
Bengal-Ingwer	Mittel	**12,51**	**7,06**	**3,45**	**1,57**	**2,05**	**1,60**	**3,97**	**1,88**	**4,36**	**2,46**	**5,48**
	Höchst	13,85	9,33	4,51	2,22	3,79	2,15	4,94	2,98	5,35	3,09	6,46
	Niedrigst	11,69	5,48	2,56	0,99	1,21	1,17	2,84	1,12	3,24	1,96	3,82
Afrika-Ingwer	Mittel	**12,74**	**4,37**	**1,97**	**1,56**	**0,84**	**2,54**	**6,50**	**1,70**	**6,64**	**4,64**	**7,47**
	Höchst	13,65	6,22	2,56	2,02	2,47	3,08	8,08	2,42	7,05	5,77	9,58
	Niedrigst	11,16	3,29	1,63	0,95	0,08	2,10	5,66	1,39	5,80	3,19	6,22

Diese Zusammenstellung lehrt folgendes:

Der Wassergehalt beträgt bei den geschälten Cochin- und Japan-Ingwern im Mittel 11,64 % bezw. 11,68 %, bei den ungeschälten Bengal- und Afrika-Ingwern 12,51 % bezw. 12,74 %.

Der Mineralstoffgehalt (Mittelwerte) ist bei den Cochin-, Japan- und Afrika-Ingwern annähernd gleich groß (4,18%—4,65%); Bengal-Ingwer hat stets einen sehr hohen Aschengehalt (im Mittel 7,06%).

Die Menge der in Wasser löslichen Anteile der Gesamtasche ist bei Cochin-, Bengal- und Afrika-Ingwer stets größer, als die Menge der in Wasser unlöslichen sandfreien Mineralstoffe. Beim Japan-Ingwer ist das Verhältnis der wasserlöslichen zu den wasserunlöslichen sandfreien Mineralstoffen nicht konstant.

Cochin-, Japan- und Afrika-Ingwer haben im Durchschnitt einen Sandgehalt von unter 1%, Bengal-Ingwer von über 2%. Die Mittelwerte für flüchtigen Ätherextrakt sind bei Cochin-, Japan- und Bengal-Ingwer nahezu gleich groß (1,38—1,60%). Afrika-Ingwer zeigt bedeutend höhere Werte (2,54%). Desgleichen sind die für den Winton'schen Alkoholextrakt und den Petrolätherextrakt gefundenen Werte beim Afrika-Ingwer bedeutend höher, als bei den drei anderen Sorten. Der Wert für den Alkoholextrakt nach der Ätherextraktion ist dagegen beim Japan-Ingwer am höchsten und beim Afrika-Ingwer am niedrigsten.

Die Mittelwerte für den Methylalkoholextrakt sind beim Afrika- und Japan-Ingwer nahezu gleich groß; sie sind bedeutend höher als die entsprechenden Werte für Cochin- und Bengal-Ingwer.

Es zeigt sich somit, daß die einzelnen Ingwersorten eine sehr verschiedene Zusammensetzung besitzen und daß für die Güte einer Sorte nicht ausschließlich die Menge des ätherischen Öles und Harzes, sondern auch die Qualität dieser Stoffe in Frage kommt; so besitzt der Cochin-Ingwer, welcher sich durch sehr feinen Geruch und Geschmack auszeichnet und darum hoch im Preise steht, stets einen bedeutend geringeren Gehalt an ätherischem Öl, als der billige Afrika-Ingwer.

Es folgt hieraus weiter, daß bei Untersuchungen von Ingwerpulver auf Reinheit, insbesondere Verfälschung mit extrahiertem Ingwer, die Ermittelung nur des einen oder anderen Extraktwertes nicht genügen kann, daß aber eine Gesamtanalyse, das heißt eine Ermittelung der verschiedenen Extraktwerte und Mineralstoffwerte und ein Abwägen dieser Zahlen gegeneinander in den meisten Fällen zum Ziel führen und eine richtige Beurteilung ermöglichen wird.

III. Ingwerpulver des Handels.

Wie ich eingangs angeführt habe, findet in hiesiger Gegend neben ganzem Ingwer auch Ingwerpulver als Gewürz ausgedehnte Verwendung und wird daher auch häufig im Kleinhandel geführt. In den Materialgeschäften, zumal den kleinen Kramläden, kommt es nun nicht so selten vor, daß einzelne Waren längere Zeit lagern, wodurch sie vielfach an Genußwert verlieren. Die gemahlenen Gewürze insbesondere können hierbei, zumal wenn außerdem die Aufbewahrung noch eine unsachgemäße ist, durch Verlust von ätherischem Öl leicht minderwertig werden. Es erschien mir daher von Wert, an einer größeren Anzahl in Gewürzmühlen und im Kleinhandel entnommener Proben gemahlenen Ingwers die tatsächliche Beschaffenheit der Handelsware kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke wurden 22 Ingwerpulver untersucht. Die ermittelten Werte finden sich in der nachfolgenden Tabelle VI.

Tabelle VI. Ingwerpulver des Handels.

No.	Bezeichnung und Herkunft	Wasser	Mineralstoffe				Äther-Extrakt		Alkohol-Extrakt		Methylalkohol-Extrakt
			Gesamt-Asche	wasser-löslich	wasser-unlöslich (sandfrei)	Sand	flüchtig	nicht-flüchtig	nach Äther-extraktion	nach Winton	
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
51	Aus Gewürzmühlen bezogen: Cochin-Ingwer . . .	12,81	5,07	2,59	2,32	0,16	1,26	3,17	2,25	3,74	—
52	" . . .	11,33	6,01	2,80	2,95	0,26	1,05	2,95	2,00	3,64	4,05
53	Cochin-Japan-Ingwer	7,90	6,00	2,54	3,13	0,33	1,18	3,42	2,85	3,98	6,18
54	"	7,35	6,09	3,08	2,65	0,36	1,36	3,16	2,53	3,83	6,15
55	Bengal-Japan-Ingwer	9,17	6,85	2,76	2,58	1,51	1,57	4,36	2,87	5,29	6,54
56	"	9,04	6,20	2,14	2,32	1,74	1,63	3,93	2,06	4,78	5,96
57	"	9,36	6,12	2,08	3,12	0,92	1,22	3,54	2,26	3,76	6,16
58	Bengal-Ingwer . . .	11,04	7,49	2,86	2,01	2,62	1,51	4,37	1,63	4,80	5,20
59	Ingwerpulver ohne nähere Bezeichnung der Abstammung, aus dem Kleinhandel stammend. (Als „reingemahlener Ingwer" bezeichnet)	13,36	7,36	3,24	1,77	2,35	1,59	3,66	2,66	4,58	6,26
60		10,66	7,32	4,01	1,43	1,88	1,49	4,04	2,28	4,60	5,85
61		10,10	8,08	3,68	2,07	2,33	1,30	3,85	2.55	4,55	6,10
62		11,62	7,62	2,12	4,07	1,43	1,37	3,37	2,89	4,54	5,50
63		11,30	10,19	2,95	2,16	5,08	0,72	3,65	2,45	5,02	5,27
64		13,17	5,81	2,81	2,49	0,51	1,14	5,11	3,20	4,98	5,72
65		12,25	7,95	3,64	1,94	2,37	1,51	4,69	2,67	4,85	6,70
66		10,15	9,17	3,20	2,51	3,46	0,95	3,67	2,38	4,32	5,58
67		10,95	9,23	4,33	2,02	2,88	1,66	4,58	2,25	—	6,48
68		12,71	5,80	2,29	2,43	1,08	1,38	5,92	2,87	—	7,44
69		11,50	7,13	2,57	2,45	2,11	1,64	4,02	2,60	4,50	6,02
70		13,02	5,68	2,17	2,90	0,61	1,21	3,63	2,99	4,50	5,46
71		10,23	8,83	3,86	2,05	2,92	0,79	3,56	2,01	4,78	6,00
72		10,73	9,41	3,28	1,80	4,33	0,80	3,50	2,26	3,96	5,10
	Mittel	**10,90**	**7,25**	**2,95**	**2,42**	**1,87**	**1,29**	**3,92**	**2,48**	**4,45**	**5,89**
	Höchst	13,36	10,19	4,33	4,07	5,08	1,66	5,92	3,20	5,29	7,44
	Niedrigst	7,35	5,07	2,08	1,43	0,16	0,72	2,95	1,63	3,64	4,05

Bei den Proben No. 53—57 war der Wassergehalt ein auffallend niedriger, nur bei 4 von mir selbst gepulverten Japan-Ingwerproben (No. 19, 21, 22, 23 der Tabelle II) wurden ähnliche, wenn auch nicht so niedrige Werte ermittelt.

Der Gesamtaschengehalt ist bei den Ingwern No. 61, 63, 66, 67, 71 und 72 sehr hoch; die in den „Vereinbarungen" aufgestellten Höchstwerte sind sogar nicht unbedeutend überschritten worden. Der Sandgehalt betrug bei den Proben No. 63, 66 und 72 über 3 %. Dieser hohe Mineralstoff- und Sandgehalt wird dadurch bedingt, daß zu den Ingwerpulvern des Handels vorzugsweise der an Mineralstoffen und Sand reiche Bengal-Ingwer und zwar vielfach ohne irgendwelche vorhergegangene Reinigung Verwendung findet.

Bei den Proben No. 63, 66, 71 und 72 wurden für den flüchtigen Ätherextrakt so niedrige Werte erhalten, wie ich sie bei normalem ganzen Ingwer gleicher Abstammung niemals gefunden habe; diese Ingwer waren infolge mangelhafter Aufbewahrung minderwertig geworden. Die übrigen 18 Ingwerpulver besaßen flüchtige Ätherextrakte, welche den Mittelwerten der entsprechenden ganzen Ingwer (Cochin-, Japan- und Bengal-Ingwer) sehr nahe kommen.

Die für nichtflüchtigen Ätherextrakt, Winton'schen Alkoholextrakt, Alkoholextrakt nach der Ätherextraktion und Methylalkoholextrakt ermittelten Werte, entsprechen bei sämtlichen Ingwerpulvern durchaus denen normaler Ingwer.

Winton und Mitchell[1]) haben in gleicher Weise 67 im Kleinhandel entnommene Ingwerpulver untersucht. Von diesen besaßen nur 3 einen flüchtigen Ätherextrakt von unter 1 % (0,70, 0,92 und 0,98 %), während die übrigen einen solchen von 1—2,34 % aufwiesen.

Durch diese Untersuchungen ist somit gezeigt worden, daß es bei sachgemäßer Aufbewahrung sehr wohl möglich und durchführbar ist, daß das im Kleinhandel geführte Ingwerpulver auch in bezug auf flüchtige Bestandteile (ätherisches Öl) noch annähernd dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie der entsprechende ganze Ingwer, und daß man ferner sehr wohl für Ingwerpulver einen Mindestgehalt an flüchtigem Ätherextrakt von 1 % fordern kann.

IV. Veränderung des Ingwerpulvers bei längerem, unsachgemäßem Lagern.

Um festzustellen, in welcher Zeit bei mangelhafter, unzweckmäßiger Aufbewahrung ein nachweisbarer Verlust an ätherischem Öl eintritt und wie weit dieser Verlust gehen kann, habe ich kleine Proben (etwa 20 g) Ingwerpulver von bekannter Zusammensetzung, in Papierbeutel verteilt, in einem nicht verschlossenen Holzkasten gelagert.

Bestimmt wurde der flüchtige Ätherextrakt im frischen Zustand und nach 3-, 6- und 9-monatigem Lagern. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle VII zusammengestellt:

Tabelle VII.

No.	Bezeichnung	Flüchtiger Ätherextrakt: in frischgepulvertem Ingwer %	nach 3 Monaten %	nach 6 Monaten %	nach 9 Monaten %
1	Cochin-Ingwer	1,05	0,80	0,79	—
2	Bengal-Ingwer	1,63	0,60	0,49	—
3	„	1,51	0,86	0,65	—
4	Afrika-Ingwer	2,13	—	0,80	0,76
5	„	2,95	—	—	0,65
6	Cochin-Ingwer	1,33	—	0,69	—
7	Japan-Ingwer	1,02	—	0,60	—
8	„	1,40	—	0,79	—
9	Bengal-Ingwer	1,57	—	0,54	—

Die Verluste an ätherischem Öl sind, wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, sehr erhebliche. Sie betrugen nach 3-monatigem Lagern bei No. 1 etwa 20 %, bei No. 3 etwa 40 % und bei No. 2 etwa 60 %. Nach weiteren 3 Monaten war bei den Ingwern No. 1—3 eine nurmehr geringe weitere Abnahme von flüchtigen Anteilen eingetreten.

Dementsprechend zeigten die Proben No. 4, 6, 7, 8, 9, welche 6 Monate gelagert hatten, keine wesentlich größere Abnahme an flüchtigem Ätherextrakt, wie

[1]) 22. Annual report of the Connecticut Agric. Experim. Station 1898, S. 150.

die nur 3 Monate aufbewahrten. Wie die Versuche No. 4 und 5 weiter zeigten, sind auch bei einem Lagern von 9 Monaten keine wesentlich größeren Verluste an ätherischem Öl eingetreten und es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß bei unsachgemäßer Aufbewahrung Ingwerpulver bereits in kurzer Zeit die Hauptmenge seines ätherischen Öles verlieren kann. Bei der Untersuchung und Beurteilung von Ingwerpulvern ist hierauf Rücksicht zu nehmen.

Im Anschluß an den Abschnitt „Ingwerpulver", bringe ich in nebenstehender Tabelle VIII noch die Analysen zweier aus einer Gewürzmühle stammender Ingwerabfälle: Ingwerabsiebsel und Ingwerschneideabfälle, welche beim Reinigen und Absieben des zum Mahlen bestimmten Bengal naturell und beim Schneiden von Bengal-Ingwer (für Destillations- und Extraktionszwecke) erhalten worden waren.

Tabelle VIII. Ingwerabfälle.

No.	Bezeichnung	Wasser	Mineralstoffe				Äther-Extrakt		Alkohol-Extrakt	
			Gesamt-Asche	wasser-löslich	wasser-unlöslich (sandfrei)	Sand	flüchtig	nicht-flüchtig	nach Äther-extraktion	nach Winton
		%	%	%	%	%	%	%	%	%
73	Absiebsel von Bengal-Ingwer . .	9,41	32,14	1,36	6,34	24,44	0,92	3,59	2,46	4,40
74	Schneideabfälle von Bengal-Ingwer	11,24	17,61	2,36	3,04	12,21	0,84	3,19	2,59	4,30

Ihrer Zusammensetzung nach bestehen die Proben neben Mineralstoffen fast nur aus Kork- und Rindenpartien des Bengal-Ingwers.

V. Extrahierte und abdestillierte Ingwer.

Große Mengen Ingwer, besonders Afrika-Ingwer, werden zur Fabrikation des ätherischen Ingweröles verwendet. Die hierbei entstehenden, durch Wasserdämpfe von den aromatischen Bestandteilen befreiten Rückstände, finden jedoch, wie ich feststellen konnte, meist keine weitere Verwendung; sie werden vielmehr von den Fabriken, um an Einfuhrzoll zu sparen, unter Steueraufsicht vernichtet. Zum Zweck der wissenschaftlichen Untersuchung konnte ich jedoch in den Besitz eines solchen Destillationsrückstandes gelangen.

Die bei der Herstellung von Ginger ale und bei der Mineralwasserfabrikation erhaltenen, mit Wasser extrahierten Ingwerrückstände, welche in England ein beliebtes Fälschungsmittel für Ingwerpulver sein sollen, scheinen hier zu Lande zu diesem Zwecke nicht verwendet zu werden, jedenfalls war es mir nicht möglich, derartige Ingwerabfälle zu beschaffen.

Ferner wird Ingwer in ausgedehntem Maße zur Bereitung von Tinkturen, Essenzen und Likören verarbeitet, wobei der grobgeschnittenen Droge mittels Alkohols oder ähnlicher Extraktionsmittel die Gewürzbestandteile entzogen werden; vielfach geschieht dies auf kaltem Wege. Die hierbei gewonnenen Rückstände sind es vorzüglich, welche in Deutschland zu Fälschungszwecken benutzt werden.

Um Beschaffenheit und Zusammensetzung der in den technischen Betrieben erhaltenen extrahierten und abdestillierten Ingwer kennen zu lernen, habe ich mir

einige Proben verschafft und analysiert. Die ermittelten Werte sind in der Tabelle IX zu finden.

Tabelle IX. Extrahierte und abdestillierte Ingwer.

No	Bezeichnung	Wasser	Mineralstoffe				Äther-Extrakt		Alkohol-Extrakt		Petroläther-Extrakt	Methylalkohol-Extrakt
			Gesamt-Asche	wasserlöslich	Wasser-unlöslich (sandfrei)	Sand	flüchtig	nichtflüchtig	nach Ätherextraktion	nach Winton		
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
75	Extrahierter Cochin-Ingwer	13,26	3,28	0,99	2,18	0,11	0,48	1,32	0,67	1,50	0,69	1,54
76	" Bengal-Ingwer	13,42	4,52	1,93	1,62	0,97	0,46	1,18	0,55	1,30	0,54	1,90
77	" Cochin-Ingwer	9,74	4,23	2,73	1,15	0,35	0,14	0,67	1,80	0,90	0,35	1,82
78	Abdestillierter Afrika-Ingwer (Stärke verquollen)	12,33	5,26	2,02	2,50	0,74	0,52	5,05	1,76	4,97	2,19	4,90

Die Proben No. 75 und No. 76 sind mit Alkohol extrahierte Ingwer, sie stammen aus einer Destillation; No. 77 hatte ich aus dem Hamburger Freihafengebiet erhalten, Angaben über Herkunft und Art der Extraktion fehlen.

No. 78 ist ein Ingwerdestillationsrücksand aus einer Fabrik ätherischer Öle. — Der erschöpfte Ingwer No. 76 bestand aus grob geschnittenen Stücken, die Proben No. 75, 77 und 78 waren feiner geschnitten. Die Farbe der zur Untersuchung fein pulverisierten Ingwer No. 75 und 77 war hellgrau, fast weiß, No. 76 war etwas dunkler grau, No. 78 war dunkelbraun.

Der Geschmack und Geruch der drei extrahierten Ingwer war noch deutlich ingwerartig und schwach brennend. Der abdestillierte Ingwer besaß kaum noch aromatischen Geruch, der Geschmack war aber scharf und anhaltend brennend.

Der Gesamtaschengehalt und die in Wasser unlöslichen Mineralstoffe der vier Ingwer, desgleichen der Gehalt an in Wasser löslichen Mineralstoffen bei den Proben No. 76, 77, 78 zeigte nichts Auffallendes, nur bei No. 75 war der letztere Wert auffallend niedrig. Bei der Extraktion dieses Ingwers scheint somit ein Teil der in Wasser löslichen Mineralstoffe dem Ingwer mit den Extraktivstoffen entzogen worden zu sein.

Die Werte für flüchtigen und nichtflüchtigen Ätherextrakt, Winton'schen Alkoholextrakt, Petroläther- und Methylalkoholextrakt waren bei den Proben No. 75, 76, 77 ganz anormal niedrig, sodaß der Nachweis einer Fälschung in Ingwerpulvern, welche ganz oder zum Teil aus derartigen Materialien hergestellt werden, nicht schwer fallen kann. In dem seines ätherischen Öles durch Wasserdämpfe beraubten Ingwer No. 78 waren hingegen die sämtlichen nichtflüchtigen Extraktstoffe noch in normaler Menge enthalten.

Es würde sich somit in einem Ingwerpulver, welches mit derartigen Destillationsrückständen gefälscht worden ist und daher nur einen anormal niedrigen flüchtigen Ätherextrakt aufweist, durch die chemische Analyse diese Fälschung nicht feststellen lassen, da der Verlust an ätherischem Öl auch durch langes Lagern verursacht sein kann. In diesem Falle wird man aber der Fälschung durch die mikroskopische Prüfung auf die Spur kommen, da die bei der ätherischen Ölgewinnung erhaltenen Rückstände des Ingwers stets stark deformierte, verquollene Stärkekörner besitzen.

VI. Mit extrahiertem Ingwer verfälschte Ingwerpulver.

In nachstehendem führe ich die Analysen einiger mit extrahiertem Ingwer verfälschter Ingwerpulver auf. Es soll an diesen Beispielen gezeigt werden, daß sich die beschriebenen und angewendeten Untersuchungsverfahren zum Nachweis von extrahiertem Ingwer in Ingwerpulvergemischen sehr wohl eignen.

An die hiesige Untersuchungsanstalt waren eine Anzahl Ingwerpulver, als der Fälschung mit extrahiertem Ingwer dringend verdächtig, zur Begutachtung übersendet worden. Der Verdacht war, wie sich später herausstellte, durchaus begründet, denn obgleich der verwendete extrahierte Ingwer in den Fabrikräumen nicht mehr vorgefunden wurde, so konnte doch die Fälschung durch Herbeiziehung und Untersuchung der in der Fabrik noch lagernden Vorräte von ganzen Ingwern, denen nach Angabe des Gewürzmüllers und seiner Angestellten ausschließlich das Material für die betreffenden gemahlenen Ingwer entnommen sein sollte, mit aller Sicherheit festgestellt werden.

Die nachstehende Tabelle X enthält unter a die Untersuchungsergebnisse der verfälschten Ingwer, und unter b die Analysen des noch unverfälschten Ausgangsmateriales.

Tabelle X. Mit extrahiertem Ingwer verfälschte Ingwerpulver.

No.	Bezeichnung	Wasser %	Mineralstoffe: Gesamt-Asche %	Mineralstoffe: wasserlöslich %	Mineralstoffe: wasserunlöslich (sandfrei) %	Mineralstoffe: Sand %	Äther-Extrakt: flüchtig %	Äther-Extrakt: nichtflüchtig %	Alkohol-Extrakt: nach Ätherextraktion %	Alkohol-Extrakt: nach Winton %	Petroläther-Extrakt %	Methylalkohol-Extrakt %
79	a) Verfälschter Ingwer	11,37	4,31	1,82	2,03	0,46	0,57	2,17	1,77	2,60	0,71	4,12
	b) Unverfälschtes Ausgangsmaterial	13,30	4,50	2,00	2,18	0,32	1,50	4,37	4,22	6,04	2,84	6,80
80	a) Verfälschter Ingwer	11,62	4,50	1,57	2,02	0,91	0,42	2,52	1,17	2,76	1,34	3,53
	b) Unverfälschtes Ausgangsmaterial	12,71	5,51	2,28	1,80	1,43	1,57	4,25	2,93	5,27	2,75	6,06
81	a) Verfälschter Ingwer	11,66	4,35	1,87	2,10	0,38	0,25	2,73	2,38	3,46	1,47	4,35
	b) Unverfälschtes Ausgangsmaterial	13,30	4,50	2,00	2,18	0,32	1,50	4,37	4,22	6,04	2,84	6,80
82	a) Verfälschter Ingwer	11,89	4,26	1,81	2,08	0,37	0,40	2,37	2,20	2,71	1,15	3,48
	b) Unverfälschtes Ausgangsmaterial	13,30	4,50	2,00	2,18	0,32	1,50	4,37	4,22	6,04	2,84	6,80
83	a) Verfälschter Ingwer	11,50	4,46	1,95	2,14	0,37	0,55	2,66	2,96	3,08	1,44	4,47
	b) Unverfälschtes Ausgangsmaterial	13,30	4,50	2,00	2,18	0,32	1,50	4,37	4,22	6,04	2,84	6,80
84	a) Verfälschter Ingwer	11,14	4,81	1,75	2,18	0,88	0,90	2,56	2,73	2,85	1,41	4,08
	b) Unverfälschtes Ausgangsmaterial	13,30	4,50	2,00	2,18	0,32	1,50	4,37	4,22	6,04	2,84	6,80

Der Mineralstoff- und Sandgehalt des verfälschten Ingwers ist als ein normaler zu bezeichnen. Auch im Verhältnis der wasserlöslichen zu den in Wasser unlöslichen sandfreien Mineralstoffen ist keine wesentliche Änderung eingetreten. Dagegen ist der flüchtige Ätherextrakt bei den Proben No. 79—83 derartig niedrig, daß man ohne weiteres dieser Extraktzahl nach die Proben als verfälscht oder minderwertig gewordenes Gewürz bezeichnen muß. Besonders gut hat sich in vorstehendem Falle die Bestimmung des Petrolätherextraktes bewährt. Die ermittelten Werte waren so gering, wie sie

nicht entfernt bei normalen Ingwern zu finden sind. Aber auch die für nichtflüchtigen Ätherextrakt und Winton'schen Alkoholextrakt ermittelten Zahlen weichen zum Teil ganz erheblich von denen normalen Ingwers ab. Die Werte für den Alkoholextrakt nach der Ätherextraktion und für den Methylalkoholextrakt sind dagegen noch auffallend hoch; es sind Werte wie sie bei reinen Ingwern ebenfalls gefunden worden sind. Dies erklärt sich daraus, daß die Werte dieser Extrakte gerade bei den Japan-Ingwern, welche für diese Ingwerpulvergemische mit verwendet worden sind, stets außerordentlich hoch sind. Dieser hohe Alkoholextraktgehalt (nach vorhergegangener Ätherextraktion) im Verhältnis zu dem anormal niedrigen Petroläther- und flüchtigem Ätherextrakt zeigt aber gerade mit aller Deutlichkeit, daß ein normaler Ingwer nicht vorliegen kann.

Die Analysen zeigen somit, daß es möglich ist, den Nachweis einer Fälschung von extrahiertem Ingwer in Ingwerpulvern nach den angegebenen Methoden zu führen, lehren aber auch zugleich, daß erst eine umfangreiche Untersuchung ein richtiges Bild von der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Ware geben kann.

VII. Mit fettem Öl vermahlener Ingwer.

Beim Mahlen der Gewürze wird, wie mir von zuverlässiger Seite versichert wurde, von einigen Gewürzmühlen ein Zusatz von fettem Öl, meist Mohnöl, angewendet, um dem Stauben des feinen Gewürzpulvers entgegenzuwirken.

Hierdurch werden natürlich sämtliche die nichtflüchtigen Stoffe des Ingwers enthaltenden Extrakte, mit Ausnahme des Alkoholextraktes nach der Ätherextraktion erhöht.

Als Beleg derartiger im Großbetrieb hergestellter Ingwerpulver führe ich die nachstehende Analyse (Tabelle XI) eines aus einer Gewürzmühle bezogenen, mit etwa 6% Mohnöl vermahlenen, sonst reinen Bengal-Ingwers an. Der Ölzusatz war schon äußerlich daran erkennbar, daß das Pulver sich klumpig ballte und den Papierbeutel stark durchfettete. Die Konsistenz der Extrakte des Ingwers war dünnflüssig, während die Extrakte normaler Ingwer stets zäh bis höchstens zähflüssig waren. Nichtflüchtiger Ätherextrakt, Winton'scher Alkoholextrakt, Petroläther- und Methylalkoholextrakt sind, dem Ölzusatz entsprechend, hohe; es sind Werte wie sie von mir bei keinem normalen Ingwer auch nur annähernd gefunden wurden.

Tabelle XI. Mit fettem Öl vermahlener Bengal-Ingwer (Handelsware).

No.	Wasser	Mineralstoffe				Äther-Extrakt		Alkohol-Extrakt		Petroläther-Extrakt	Methylalkohol-Extrakt
		Gesamt-Asche	wasserlöslich	wasserunlöslich (sandfrei)	Sand	flüchtig	nichtflüchtig	nach Ätherextraktion	nach Winton		
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
85	12,84	5,22	2,01	1,97	1,24	2,37	10,12	2,38	11,45	9,39	11,90

Besonders hoch war der Petrolätherextrakt. — Beim reinen Ingwer zeigt der Petrolätherextrakt, da er hauptsächlich nur die Fette und Öle enthält, stets niedrigere Werte, als der nichtflüchtige Ätherextrakt, der neben diesen Bestandteilen noch die Ingwerharze enthält. Wird einem Ingwerpulver nun fettes Öl zugesetzt, so geht dieses in den Ätherextrakt, aber auch vollkommen in den Petrolätherextrakt über, und es

muß daher durch den Ölzusatz das natürliche Verhältnis beider Extrakte zueinander eine Veränderung erleiden, indem sich die Verhältniszahl des Petrolätherextraktes erhöht.

Nimmt man als Verhältniszahl für den nichtflüchtigen Ätherextrakt 100 an, so ergeben sich als Verhältniszahlen für die Petrolätherextrakte der von mir untersuchten reinen Ingwersorten folgende Werte:

Cochin-Ingwer 62—69, im Mittel 65
Japan-Ingwer 62—79, im Mittel 70
Bengal-Ingwer 56—72, im Mittel 63
Afrika-Ingwer 68—75, im Mittel 72

Das Ingwerpulver No. 87, welches mit etwa 6 % Mohnöl vermahlen war, hatte dagegen die Verhältniszahl 92, das ist aber ein Wert, wie er von mir bei keinem reinen Ingwer gefunden wurde.

Zum Schluß möchte ich noch die Analysen zweier, in einer Gewürzmühle entnommenen Ingwerpulver mitteilen. Beide Pulver bestanden aus einem Gemisch von Bengal-Ingwer, extrahiertem Cochin-Ingwer und etwa 3 % Mohnöl. Die Untersuchungsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle XII zu finden.

Tabelle XII.
Mit fettem Öl und extrahiertem Ingwer verfälschte Ingwerpulver.

No.	Wasser	Mineralstoffe				Äther-Extrakt		Alkohol-Extrakt		Petroläther-Extrakt	Methylalkohol-Extrakt
		Gesamt Asche	wasserlöslich	wasserunlöslich (sandfrei)	Sand	flüchtig	nichtflüchtig	nach Ätherextraktion	nach Winton		
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
86	11,42	4,79	1,73	2,53	0,53	0,84	6,08	2,15	5,18	4,67	6,56
87	11,58	5,29	1,88	3,00	0,41	0,67	5,89	2,02	5,94	4,58	6,96

Die Proben unterschieden sich schon äußerlich von dem gelben Cochin-Ingwer und den dunkelgelben bis braunen Japan-, Bengal- und Afrika-Ingwerpulvern durch eine eigenartige hellgraue, nur bei extrahierten Ingwern beobachtete Farbe. Der Geruch war schwach aromatisch, der Geschmack nur wenig brennend.

Die für flüchtigen Ätherextrakt ermittelten Werte sind anormal niedrige; sie betragen nur etwa die Hälfte der von mir für reine Cochin- und Bengal-Ingwer ermittelten Durchschnittswerte, während die für nichtflüchtigen Ätherextrakt, Winton'schen Alkoholextrakt, Petroläther- und Methylalkoholextrakt gefundenen Werte, bedingt durch den Ölzusatz, trotz der Verwendung von 50 % extrahiertem Ingwer, sehr hoch sind und Extraktwerten entsprechen, wie sie nur bei Afrika-Ingwern gefunden worden sind. Den Werten entsprechen aber nicht die niedrigen des flüchtigen Ätherextraktes; gerade die Afrika-Ingwer zeichnen sich durch außerordentlich hohen Gehalt an flüchtigem Ätherextrakt — im Mittel 2,54 % — aus.

Ferner hat der Ölzusatz bewirkt, daß die sonst zähen Äther- und Petrolätherextrakte eine dünnflüssige Konsistenz angenommen haben.

Das Verhältnis der nichtflüchtigen Ätherextrakte zu den Petrolätherextrakten war bei der Probe No. 86 = 100 : 77 und bei der Probe No. 87 = 100 : 78.

Eine deutlich erkennbare Veränderung der Verhältniszahlen war somit bei den mit 3 % Mohnöl vermahlenen Ingwern No. 86 und No. 87 nicht eingetreten, da

auch bei normalen Ingwern für Petrolätherextrakt Verhältniszahlen bis zu 79 gefunden worden sind.

Durch einen Zusatz von extrahiertem Ingwer zu Ingwerpulvern vermindern sich die Petrolätherextraktwerte; so wurden, um einige Beispiele anzuführen, für die mit extrahiertem Ingwer verfälschten Ingwer No. 79—84 (Tabelle X) für den Petrolätherextrakt die Verhältniszahlen 33—55 ermittelt. Wird nun aber einem mit extrahiertem Ingwer verfälschten Ingwerpulver fettes Öl zugesetzt, so tritt natürlich wieder eine Erhöhung der Verhältniszahlen des Petrolätherextraktes ein, sodaß, wie im vorliegenden Falle, die Werte 77 und 78 zustande kommen. Zu berücksichtigen ist schließlich noch, daß Bengal-Ingwer vielfach sehr niedrige Verhältniszahlen für den Petrolätherextrakt besitzt, sodaß ein Zusatz von 3 % Öl wohl eine bedeutende Erhöhung dieser Werte bewirkt, daß aber die für reine Ingwer ermittelten Höchstwerte noch nicht erreicht werden.

Durch die äußere Beschaffenheit und das Verhalten der Extrakte, sowie die Analysen-Befunde war es möglich, die beiden Proben als Fälschungsprodukte zu erkennen. Zur Feststellung der Menge des zugesetzten Öles wird sich jedoch bei derartig gefälschten Ingwerpulvern noch eine weitere eingehende Untersuchung der das fette Öl enthaltenden Extrakte nötig machen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Zur Prüfung und Beurteilung von Ingwerpulver sind als Untersuchungsmethoden anzuwenden die Bestimmung:
   des flüchtigen und nichtflüchtigen Ätherextraktes,
   des Alkoholextraktes nach Winton,
   des Alkoholextraktes nach der Ätherextraktion,
   des Petroläther- und Methylalkoholextraktes,
   des Gesamtaschen- und Sandgehaltes und
   der in Wasser löslichen und unlöslichen sandfreien Mineralbestandteile.

2. Mit Hilfe dieser Bestimmungen ist man imstande, nicht nur die einzelnen unverfälschten Ingwersorten nach ihrer Abstammung zu unterscheiden, sondern auch einen Zusatz von extrahiertem Ingwer und fettem Öl zu Ingwerpulvern in bestimmten Grenzen zu erkennen.

3. Der Gehalt an Gewürzbestandteilen (ätherischem Öl und scharfschmeckendem Harz) ist bei den einzelnen Ingwersorten verschieden groß; insbesondere zeichnet sich der Afrika-Ingwer vor den anderen Sorten durch außerordentlich hohen flüchtigen Ätherextrakt aus.

4. Die Beurteilung der Ingwer nach einer einzelnen Grenzzahl ist nicht zulässig, wohl aber geben die Vergleiche der für die einzelnen Ingwersorten nach obigen Untersuchungsmethoden gefundenen Grenzwerte wertvolle, unter Umständen ausschlaggebende Anhaltspunkte zur Beurteilung der Ingwerpulver und Ingwerfälschungen.

5. Durch unzweckmäßiges Lagern und Aufbewahren von Ingwerpulvern treten in kurzer Zeit wesentliche Verluste an ätherischem Öl und damit an Geschmackswert ein.

6. Sämtliche von mir untersuchten Cochin-, Japan- und Afrika-Ingwer besaßen einen Aschengehalt von unter 8 % und einen Sandgehalt von unter 3 %.

7. Die Bengal-Ingwer, namentlich die als „Bengal naturell" bezeichneten Sorten, waren regelmäßig sehr reich an Mineralstoffen und Sand. Wiederholt wurden die in den „Vereinbarungen" aufgestellten Höchstwerte für Gesamtasche und Sand ganz bedeutend überschritten.

8. Desgleichen wurden bei zahlreichen untersuchten Ingwerpulvern des Handels, welche aus Bengal-Ingwer bestanden, zu hohe Werte für Gesamtasche (bis 10,19 %) und Sand (bis 5,08 %) gefunden. Der Grund hierfür war in einer ungenügenden Reinigung der zum Mahlen verwendeten Rohware zu suchen.

9. Cochin- und Japan-Ingwer kommen in gekalktem Zustand im Handel vor; und zwar waren die untersuchten Cochin-Ingwer gegipst und die Japan-Ingwer mit kohlensaurem Kalk überzogen.

Untersuchung und Beurteilung von Pfeffer[1]).

Von

F. Härtel und **R. Will.**

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygienischen Institut Leipzig.

Die Untersuchungen Härtel's[2]) waren nahezu abgeschlossen, als von Hebebrand[3]) gelegentlich eines Streitfalles über die Beanstandungsmöglichkeit zweier Pfeffer wegen Zusatzes von Pfefferschalen die Beurteilung von Pfeffer auf Grund des Rohfaser- und Stärkegehaltes verworfen und der Gehalt an den Bestandteilen, welche seinen Wert bedingen — ätherisches Öl und Piperin — als maßgebend hingestellt wurde. Hebebrand führte des weiteren aus, „daß durch Untersuchung von zahlreichen Pfeffersorten Mindestgrenzzahlen für den Gehalt an Piperin und ätherischem Öl zu schaffen seien und dann jede Probe, welche diese Grenzzahl nicht aufweise, als nicht marktfähig zu beanstanden sei, gleichgültig ob sie mit Schalen verfälscht sei oder nicht. Bei anderen Nahrungsmitteln, z. B. bei der Milch, werde diese Art der Begutachtung ja auch geübt". Die Forderung Hebebrand's, der Beurteilung von Gewürzen lediglich den Gehalt an Gewürzstoffen zugrunde zu legen, kann für den Laien etwas Bestechendes bieten, für einen mit der Nahrungsmittelkontrolle beauftragten Chemiker dagegen kann dieselbe nicht in Frage kommen.

Ganz abgesehen davon, daß bei der Beurteilung von Gewürzen nicht allein die Quantität, sondern auch die Qualität der Gewürzstoffe mit ausschlaggebend ist, würden die Vorschläge Hebebrand's, wenn sie praktisch ausgeführt würden, direkt gegen den § 10 des Nahrungsmittelgesetzes verstoßen. Nach der bisherigen Rechtsprechung[4]) kann die Fälschung eines Genußmittels derart erfolgen, daß demselben minderwertige Stoffe zugesetzt oder wertvolle Bestandteile entzogen werden. Sowohl von Sachverständigen- wie von Gerichtsseite sind die Pfefferschalen dem Pfeffer gegenüber als minderwertig erklärt worden. Ein mit den minderwertigen Pfefferschalen versetzter Pfeffer ist und bleibt daher ein gefälschter Pfeffer, auch wenn er hinsichtlich seines Gehaltes an ätherischem Öl und Piperin einer Mindestgrenzzahl entsprechen würde. Gleichgültig hierbei ist, ob die Fälschung durch einen Zusatz von Pfefferschalen zu Pfeffer oder durch einen Entzug von Perisperm mittels des Schäl- oder Schrotverfahrens erfolgt ist.

---

[1]) Vergleiche auch die Inaugural-Dissertation von R. Will, Leipzig 1906.

[2]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 665.

[3]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 345.

[4]) Vergl. auch die in dieser Zeitschrift 1907, 13, 666 angeführten Urteile des Landgerichts Leipzig.

Beim Erscheinen der Hebebrand'schen Mitteilung waren wir uns auf Grund des hier vorhandenen Materiales vollständig klar darüber, daß die von Hebebrand untersuchten Pfeffer, welche die Veranlassung zu seiner Veröffentlichung gaben, einen unzulässig hohen und daher zu beanstandenden Schalengehalt besaßen. Wie vorauszusehen war, wurde die Arbeit Hebebrand's von seiten einer auswärtigen Gewürzmühle benutzt, um verschiedene, auf Grund des zu niedrigen Glykosewertes ausgesprochene und völlig gerechtfertigte Beanstandungen als zu unrecht bestehend hinzustellen. Um derartigen Einwendungen begegnen und an der Hand von Analysenmaterial den Nachweis führen zu können, daß die Vorschläge Hebebrand's praktisch nicht durchführbar seien, haben wir die Untersuchung von Pfeffer nochmals aufgenommen.

Das Material an ganzem Pfeffer wurde uns auf Ansuchen von der Hamburger Großfirma Petersen & Paulsen, welcher wir auch an dieser Stelle nochmals verbindlichsten Dank sagen, zur Verfügung gestellt. Die untersuchten Pfeffersorten stellten Waren dar, wie sie aus dem Ursprungslande zu uns kommen. Nach einer Mitteilung der genannten Firma stammten die Pfeffersorten aus ihrem Lager im Hamburger Freihafen; sie hatten keinerlei Veränderung erlitten und waren verschiedenen Transporten aus dem Ursprungslande entnommen. Auf unseren Wunsch wurden uns neben guten und mittleren Qualitäten auch die schlechtesten Sorten, welche zu damaliger Zeit auf Lager waren, mit übersandt.

Untersucht wurden ferner:

1. drei verschiedene Qualitäten Pfefferschalen, welche nach dem Schäl- oder Schrotverfahren hergestellt und im Auftrage der hiesigen Kgl. Staatsanwaltschaft in einer Gewürzmühle beschlagnahmt worden waren,
2. die ausgelesenen vollen Körner von zwei untersuchten Pfeffersorten,
3. die ausgelesenen tauben Körner derselben Sorten, von denen die unter 2. aufgeführten vollen Körner stammten,
4. drei Pfeffermischungen, hergestellt nach Rezepten, welche in einer Gerichtsverhandlung zum Vortrage gekommen waren und nach welchen jahrelang in einem Großbetriebe gearbeitet worden war[1]).

An den aufgeführten Materialien wurden ausgeführt: 1. eine äußere Beschreibung, ferner folgende Bestimmungen: 2. Gewicht der Gesamtkörner, Gewicht und Zahl a) der vollen, b) der tauben Körner, 3. Wasser und Trockensubstanz, 4. Gesamtasche und Sand, 5. Glykosewert, 6. Rohfaser, 7. Harz, 8. ätherisches Öl, 9. Piperin.

Über die Ausführung der einzelnen Bestimmungen ist folgendes zu berichten:

1. Äussere Beschreibung. Hierbei wurde auf Größe, Farbe, Schwere des Kornes und Gehalt an tauben Körnern Rücksicht genommen.

2. Gewicht der Gesamtkörner, Gewicht und Zahl a) der vollen, b) der tauben Körner. Von den ganzen Sorten wurden je viermal 100 Körner abgezählt und gewogen. Durch Drücken zwischen den Fingern wurden die tauben Körner herausgesucht, gezählt und gewogen.

Ferner wurden Zahl und Gewicht der in 100 Gramm Körnern enthaltenen vollen und tauben Körner ermittelt.

3. Bestimmung von Wasser und Trockensubstanz. In einem weiten Wägegläschen wurde eine gewogene Menge Pfeffer im Dampftrockenschranke solange vorsichtig getrocknet, bis das Gewicht wieder zuzunehmen begann.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 1907, 13, 673.

4. Mineralstoffe und Sand. Ihre Bestimmung geschah nach den in den „Vereinbarungen" Heft I S. 17/18 gemachten Angaben.

5. Glykosewert. Dieser wurde nach der Vorschrift von Härtel[1]) bestimmt. Bemerkt sei, daß auch hier sich die Methode bestens bewährte.

6. Rohfaser. Der Gehalt an Rohfaser wurde nach dem Weender Verfahren[2]) ermittelt. Hinzugefügt sei, daß das Auswaschen der mit Säure und Lauge gekochten Masse mit siedendem Alkohol vorgenommen wurde.

7. Harz. Über Harzbestimmungen im Pfeffer liegt bis jetzt nur wenig Material vor. J. König[3]) gibt 9 Bestimmungen zweier Autoren an, deren Resultate aber völlig verschieden sind. Nach vielen Vorversuchen[4]) wurde folgendes Verfahren als das geeignetste gefunden:

10 g Pfefferpulver wurden in dem von Hilger und Bauer[5]) beschriebenen Extraktionsapparate mit 100 ccm Alkohol drei Stunden ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit 10%-iger Natriumcarbonatlösung unter wiederholtem vorsichtigem Umschütteln 24 Stunden lang digeriert. Hierauf wurde filtriert und der Filterrückstand mit Natriumcarbonatlösung, später mit Wasser gut ausgewaschen. Das im Filtrate durch überschüssige Salzsäure zur Ausscheidung gebrachte Harz wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und im Dampftrockenschranke vom größten Teile des Wassers befreit. Filter und Harz wurden sodann in einem Wägegläschen bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Hierauf wurde das Harz durch heißen Alkohol quantitativ vom Filter gelöst, das Filter nach oberflächlichem Trocknen in das Wägegläschen zurückgegeben und abermals bis zum konstanten Gewicht im Trockenschrank erhitzt. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung gibt die Menge des gefundenen Harzes an.

Bei der Ausführung des Verfahrens ist folgendes zu beachten: Der Alkohol darf nicht völlig abdestilliert werden; es muß ein Rest von etwa 2 ccm im Kolben zurückbleiben, da sonst durch das auftretende Schäumen der Destillationsrückstand an der Wandung des Kolbens aufsteigt, sich hier festlegt und infolgedessen die völlige Auflösung des Harzes nicht mehr gelingt. Aus dem gleichen Grunde muß, um ein Spritzen zu verhüten, die Natriumcarbonatlösung langsam und in kleinen Portionen am Rande des Kolbens entlang unter ruhigem Umschwenken zugegeben werden. In den ersten zwei Stunden des Digerierens mit der Natriumcarbonatlösung ist der Kolben alle zehn Minuten leicht umzuschwenken, da das Gemisch von Piperin und Harz das Bestreben hat, sich zusammenzuballen[6]).

8. Ätherisches Öl. Für die Bestimmung des ätherischen Öles in Gewürzen haben J. König[7]), Lenz[8]), Ranwez[9]), Osse[10]), Winton, Ogden und Mitchell[11]) sowie Mann[12]) Methoden angegeben.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 667.
[2]) „Vereinbarungen" Heft I, S. 16.
[3]) J. König, Chemie d. menschl. Nahr.- u. Genußm. IV. Aufl. 1903, **1**, 938—939.
[4]) Vergl. die Dissertation von R. Will S. 47.
[5]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, **2**, 118.
[6]) Über weitere Einzelheiten vergl. die Dissertation von R. Will S. 48—49.
[7]) Referat im Archiv d. Pharmacie 1902, **240**, 155.
[8]) Zeitschr. analyt. Chem. 1884, **23**, 199.
[9]) Daselbst 1893, **32**, 495.
[10]) Archiv d. Pharmacie 1875, 112.
[11]) Diese Zeitschrift 1899, **2**, 942.
[12]) Archiv d. Pharmacie 1902, **240**, 149.

Bei einer kritischen Betrachtung[1]) derselben erschien uns nur diejenige von C. Mann brauchbare Ergebnisse zu liefern. Ein sehr lästiger Umstand bei dieser Methode besteht darin, daß das Rhigolen nicht im Handel zu haben ist. Wir haben uns an Großdroguenhandlungen, chemische Fabriken, Benzinfabriken und Petroleumraffinerien gewandt, ohne jedoch Rhigolen erhalten zu können. Hierauf dürfte es, wie auch Späth[2]) erwähnt, zurückzuführen sein, daß die Mann'sche Methode bisher Eingang in die Praxis nicht gefunden hat.

Nach diesen vergeblichen Bemühungen forschten wir, um die umständliche und gefährliche Darstellung des Rhigolens zu vermeiden, in der vorhandenen Literatur nach einem Kohlenwasserstoff mit ähnlichen Eigenschaften. Als solchen fanden wir Pentan als den geeignetsten, zumal er bei C. A. F. Kahlbaum in Berlin käuflich (1 kg kostet 11 Mk.) zu haben ist.

Das Pentan ist eine wasserhelle, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,633. Es nimmt, wie angestellte Versuche ergaben, analog dem von C. Mann angewandten Rhigolen weder Wasser noch Kochsalzlösung auf. Selbst nach kräftigem Schütteln mit Kochsalzlösung verdunstete das Pentan völlig rückstandslos und gab weder mit metallischem Natrium noch mit Silbernitrat Reaktionen.

Für den Ersatz des Rhigolens durch Pentan und zur Orientierung über die Genauigkeit der Methode selbst kam es nun noch darauf an, zu prüfen, ob

1. ein einmaliges Ausschütteln, wie Mann für Rhigolen angibt, genügt, um alles ätherische Öl aus dem Destillate aufzunehmen,
2. ob der Punkt, wo alles Pentan verdunstet ist, leicht und sicher zu erkennen ist.

Die hierauf hinzielenden Versuche wurden mit Pfefferöl der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig ausgeführt; sie ergaben, daß die wiedergefundenen Ölmengen mit den abgewogenen nur um 0,0005—0,0020 g differierten. Selbst bei Anwendung von großen Mengen Flüssigkeit genügte ein einmaliges Ausschütteln mit 50 ccm Pentan, um das ätherische Öl quantitativ in das Pentan überzuführen. Ferner war auch der Punkt, bei welchem alles Pentan verdunstet war, leicht und sicher zu erkennen.

Die Ausführung[3]) des Verfahrens geschah in folgender Weise: 15 g Pfefferpulver wurden in einem Rundkolben von etwa 1 Liter Inhalt mit wenig Wasser gemischt. Durch einen kräftigen Dampfstrom wurde sodann das ätherische Öl in bekannter Weise abgetrieben. Zum Auffangen des Destillates diente ein etwa $1^1/_2$ l Flüssigkeit fassender Kolben, dessen Hals drei Feilstriche zur Markierung von 2×25 ccm trug. Das erhaltene gut gekühlte Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und hierauf mit 50 ccm Pentan versetzt. Nach stattgehabtem Ausschütteln wurde die Petanschicht mit soviel Wasser in den engen Hals des Kolbens getrieben, daß die Berührungsfläche von Kochsalzlösung und Pentan gerade mit der untersten Marke abschnitt. Sodann wurde die Lösung des ätherischen Öles durch weitere Zugabe bis zur dritten Marke auf 50 ccm ergänzt. Nach Mischung der Petanschicht wurden hiervon 25 ccm abpipettiert und in ein Verdunstungskölbchen besonderer Konstruktion

[1]) Vergl. die Dissertation von R. Will S. 51—53.

[2]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 20.

[3]) Über die genauere Ausführung, die verwendeten Apparate und die zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln vergl. die Dissertation von R. Will S. 57—59.

(Fig. 11, C) gegeben. Durch eine Wasserstrahlpumpe (E) wurde Luft durch einen mit Chlorcalcium und Ätzkalk gefüllten Trockenturm (A) und weiterhin durch eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche (B) in das Verdunstungskölbchen (C) mit der abpipettierten Auflösung des ätherischen Öls in Pentan gesaugt und hierdurch das Pentan abgedunstet. Die Wasserstrahlpumpe führte die aus dem Kölbchen abgesaugte pentanhaltige Luft in eine Woulff'sche Flasche (F), aus welcher durch einen unteren Tubus (t) das Wasser der Strahlpumpe abfloß, während die pentanhaltige abgesaugte Luft durch einen dritten oberen Tubus der Woulff'schen Flasche entwich. Das Pentan-Luftgemenge wurde von hier aus durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr (G) geleitet, mit welchem ein aus schwer schmelzbarem Glase bestehendes, in eine Platinspitze endendes Röhrchen (H) verbunden war. Hier strömte das Pentan aus und wurde über eine kleine, nicht leuchtende Bunsen-Flamme geführt, an welcher es sich entzündete. Solange die Wasserstrahlpumpe aus dem Verdunstungskölbchen Pentan wegholte, brannte letzteres über der Bunsen-Flamme mit stark karburiertem Lichtkegel. Sobald die letzte Spur Pentan aus dem Verdunstungskölbchen entfernt war, hörte das Leuchten über der Bunsen-Flamme auf. Das Erlöschen der durch

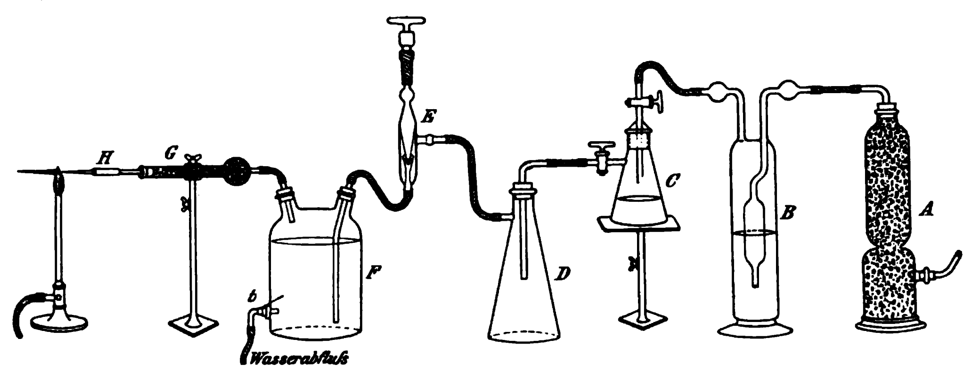


Fig. 11.

das abgesaugte Pentan bedingten Stichflamme gab somit ein völlig sicheres Kennzeichen, daß nunmehr in dem Verdunstungskölbchen nur noch das ätherische Öl ohne Lösungsmittel vorhanden war.

Da Zu- und Abführungsrohr des Verdunstungskölbchens durch Glashähne verschließbar waren, letzteres somit gleichzeitig als Wägegläschen benutzt werden konnte, ließ sich jetzt das ätherische Öl ohne Gefahr eines weiteren Verlustes zur Wägung bringen.

Ergänzend muß noch bemerkt werden, daß das Abdestillieren des ätherischen Öles mittels Wasserdampfes aus einem gewöhnlichen Rundkolben, wie durch verschiedene Versuche festgestellt worden ist, die gleichen Werte liefert als bei Verwendung des Mann'schen Aufsatzes[1]). Bei Benutzung des letzteren kommt es namentlich bei weißem Pfeffer öfters vor, daß die teilweise verkleisterte Stärke den Wasserdämpfen den Durchtritt versagt und hierdurch eine Zertrümmerung des Aufsatzes herbeigeführt wird.

9. Piperin. Über die Bestimmung des Piperins im Pfeffer finden sich in der Literatur mehrfache Angaben. Eine sehr ausführliche Studie über die direkten Bestimmungsmethoden ist in der Arbeit Röttger's[2]) enthalten, welcher alle bis dahin

[1]) Beschreibung desselben vergl. Archiv d. Pharmacie 1902, **240**, 149; diese Zeitschrift 1902, 5, 1157.

[2]) Archiv f. Hygiene 1886, 4, 216.

bekannten Verfahren einer Nachprüfung unterzogen, aber keine befriedigenden Ergebnisse erzielt hat. Zehn Jahre später nahmen Hilger und Bauer[1]) von neuem die Arbeit auf diesem Gebiete auf und empfahlen nach umfangreichen Versuchen ein Verfahren, welches auch in die „Vereinbarungen" Aufnahme gefunden hat.

Nach den Angaben genannter Autoren wird das Extrakt aus 10 g Pfeffer mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, nach dem Verdünnen mit Wasser mit konzentrierter Kalilauge alkalisch gemacht, mittels Wasserdampf das gebildete Piperidin abdestilliert, das Destillat in 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure aufgefangen und nach beendeter Destillation mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge zurücktitriert. Aus den verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure wird der Gehalt an Piperin berechnet.

Da es uns auf möglichst genaue Ergebnisse ankam, versuchten wir das Verfahren zunächst mit reinem Piperin, fanden aber nach diesem Verfahren für 1 g abgewogenes Piperin stets nur 0,55 — 0,60 g wieder. Anfangs nahmen wir an, daß das abgewogene Piperin nicht rein sei. Wir krystallisierten daher unser Piperin mehrmals um und bezogen auch von verschiedenen anderen Firmen (Theuerkauf & Scheibner-Leipzig, E. Merck-Darmstadt, C. A. F. Kahlbaum-Berlin) Piperin. Die erhaltenen Ergebnisse blieben jedoch auch hier die gleichen. Auch bei kleinen Abänderungen[2]) der Methode wurden keine besseren Ergebnisse erzielt. Bei 21 Versuchen[3]) mit 0,3—1,00 g Piperin wurden auf je 1 g Piperin 0,5415—0,6230 g, im Durchschnitt also 0,5804 g Piperin gefunden.

Nach diesen Ergebnissen mußten wir davon Abstand nehmen, das Verfahren von Hilger und Bauer zu verwenden und versuchten nun das Piperin aus seinem Stickstoffgehalte nach der Kjeldahl-Methode zu bestimmen.

Von Gunning[4]) und von Arnold[5]) ist je eine Abänderung der Kjeldahl-Methode ausgearbeitet worden, welche von Arnold und Wedemeyer[6]) in geschickter Weise so kombiniert worden sind, daß es nach diesem Verfahren gelingt, auch den Stickstoff in Pyridinbasen zu bestimmen. Nach den Erfahrungen mit dem Hilger-Bauer'schen Verfahren sahen wir uns veranlaßt, zunächst Versuche mit reinem Piperin vorzunehmen. Anfangs blieben auch hier bisweilen die gefundenen Mengen Piperin gegenüber den angewandten erheblich zurück. In allen diesen Fällen hatte sich beim Verdünnen des vollständig klaren, die blaue Farbe von gelöstem Kupfersulfat zeigenden Säure-Reaktionsgemisches mit Wasser ein weißes Salz abgeschieden und die Flüssigkeit beim Übersättigen mit Kalilauge einen starken Pyridingeruch wahrnehmen lassen, sodaß also ein völliger Abbau des Piperins noch nicht stattgefunden hatte. Das abgeschiedene Salz bestand, wie eine Untersuchung ergab, aus basischem Quecksilbersulfat. Um nun eine völlige Verbrennung des Piperins zu erzielen, wurde das völlig klare Säure-Reaktionsgemisch noch länger erhitzt, wobei sich zeigte, daß nach etwa zwei Stunden die erst blaue Farbe in eine rein smaragdgrüne umschlug. Wurde bis zu diesem Punkte erhitzt, so trat beim Verdünnen mit Wasser keine Salzabscheidung ein, die alkalisch gemachte Flüssigkeit zeigte keinen Pyridingeruch und die gefundenen Mengen Piperin wiesen mit den angewandten sehr gute Übereinstimmung auf, wie aus nachstehenden Befunden zu ersehen ist. Es

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, **3**, 113.
[2]) Vergl. die Dissertation von R. Will S. 65.
[3]) Daselbst S. 73, Tabelle 10.
[4]) Zeitschr. analyt. Chem. 1889, **28**, 188.
[5]) Daselbst 1886, **25**, 581.
[6]) Daselbst 1892, **31**, 526.

wurden in 6 Versuchen von je 0,5000 g Piperin wiedergefunden: 0,5022, 0,4988, 0,4994, 0,5004, 0,4994 0,4988 g.

Das angewandte Verfahren ist folgendes: Die abgewogene Menge Piperin wird in einem Kjeldahl-Kolben mit 1 g gelbem Quecksilberoxyd, 1 g Kupfersulfat, 20 g Kaliumsulfat und 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit klar und ihre Farbe rein smaragdgrün geworden ist. Nach dem Erkalten wird der meist erstarrte Kolbeninhalt in Wasser gelöst und in einen Rundkolben von 1 Liter Inhalt gespült. Nach Hinzufügen von 150 ccm 30%-iger Natronlauge, 100 ccm 5%-iger Schwefelkaliumlösung und zum Verhüten des lästigen Stoßens von etwa 2 g Talcum wird das freigemachte Ammoniak abdestilliert, in 50 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure aufgefangen und nach beendigter Destillation die überschüssige Säure mit 1/10 N.-Kalilauge unter Benutzung von Congorot als Indikator zurücktitriert. Die verbrauchten ccm 1/10 N.-Schwefelsäure, mit 0,0285 multipliziert, ergeben die Menge des Piperins.

Nachdem wir so ein Verfahren zur exakten Bestimmung des Piperins gefunden hatten, handelte es sich darum festzustellen, welche Extraktionsflüssigkeit für das im Pfeffer enthaltene Piperin am besten zu verwenden ist. Hilger und Bauer extrahierten den Pfeffer zunächst mit Alkohol und entzogen dem Alkoholextrakte das Piperin mittels Äthers.

Da ein einfaches Extrahieren des Pfeffers mit Äther weit einfacher sein würde, bestimmten wir zunächst zum Vergleich in ein und demselben Pfeffer den Stickstoffgehalt des Alkoholextraktes, des Ätherextraktes und des aus dem Rückstande des Alkoholextraktes mittels Äthers gewonnenen Extraktes. Den gefundenen Stickstoffgehalt rechneten wir auf Piperin um.

Die Bestimmungen, bei denen der unter I aufgeführte Wert nach dreistündigem, der unter II aufgeführte nach vierstündigem Extrahieren erhalten worden war, ergaben für 10 g Pfeffer folgende Mengen Piperin:

	Im Ätherextrakt	Im Alkoholextrakt	Im Ätherextrakt aus dem Alkoholextrakt
I. 3 Stdn. extrahiert	0,8165 g	0,9367 g	0,8524 g
II. 4 „ „	0,8208 „	0,9450 „	0,8526 „

Wir sehen aus den Befunden, daß der Alkohol als Extraktionsmittel ausscheidet, da er außer Piperin noch andere stickstoffhaltige Stoffe auszieht. Die etwas höheren Werte, welche bei der Behandlung des Alkoholextraktes mit Äther erhalten wurden, können bei der Wahl der Untersuchungsmethode für unwesentlich gehalten werden mit Rücksicht darauf, daß die Methode mittels direkten Ausziehens durch Äther eine große Zeit- und Materialersparnis bedeutet, gut übereinstimmende Ergebnisse liefert und die gefundenen Werte ja nur Vergleichswerte sind.

Eingehende Versuche haben gezeigt, daß eine vierstündige Extraktion mit Äther bei Verwendung des von Hilger und Bauer[1]) beschriebenen Extraktionsapparates genügt, um dem Pfeffer das Piperin quantitativ zu entziehen. Zur Bestimmung des Piperins im Pfeffer wurden 10 g Pfeffer mit Äther extrahiert, im Ätherextrakte der Stickstoff nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt und der gefundene Stickstoffgehalt auf Piperin umgerechnet, wobei wir auf Grund obiger Extraktionsversuche annehmen zu dürfen glaubten, daß der im Ätherextrakt enthaltene Stickstoff nur von Piperin stammt.

In den folgenden Tabellen finden sich die Ergebnisse unserer Untersuchungen:

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, 3, 118.

Tabelle I. Äußere Eigenschaften und Körnergewichte etc.

No.	Handelssorte	Eigenschaften	Gewicht von 100 Körnern	100 Stück Körner enthalten				100 volle Körner	100 taube Körner	100 Gramm Körner enthalten					100 g volle Körner	100 g taube Körner
				volle Körner		taube Körner		wiegen		Gesamt-Körner	volle Körner		taube Körner		enthalten Stück Körner	
			g	Anzahl	Gewicht g	Anzahl	Gewicht g	g	g		Anzahl	Gewicht g	Anzahl	Gewicht g		
	a) Schwarzer Pfeffer.															
1	Tellicherry	Große, volle Körner; sehr schönes Aussehen	4,85	100	4,85	—	—	4,85	—	2061	2061	100	—	—	2061	—
2	Singapore	Schwere, volle Körner; gute Handelsware	4,56	92	4,45	8	0,11	4,83	1,37	2192	2016	97,58	176	2,42	2070	7299
3	"		4,55	90	4,44	10	0,11	4,88	1,10	2198	1978	97,58	220	2,42	2049	9090
4	"		4,10	93	4,02	7	0,08	4,32	1,14	2439	2269	98,05	170	1,95	2314	8771
5	Lampong	Körner etwas kleiner als bei Singapore; Aussehen sonst wie bei diesem, mit Ausnahme von No. 5, der zahlreiche taube Körner enthielt	3,24	81	3,05	19	0,19	3,76	1,00	3086	2499	94,13	587	5,87	2659	10 000
6	"		3,54	94	3,48	6	0,06	3,70	1,00	2824	2654	98,30	170	1,70	2702	10 000
7	"		3,20	97	3,18	3	0,02	3,27	1,66	3125	3032	99,38	93	0,62	3058	15 151
8	Aleppi	Schwere, volle, aber kleinere Körner	3,76	99	3,75	1	0,01	3,78	1,00	2659	2632	99,73	27	0,27	2645	10 000
9	Saigon	Leichtere, teilweise taube Körner	3,07	84	2,91	16	0,16	3,46	1,00	3257	2735	94,78	522	5,22	2890	10 000
10	Java	Feste, volle Körner	2,86	99	2,85	1	0,01	2,87	1,00	3496	3461	99,65	35	0,35	3484	10 000
11	"	Farbe kaffeebraun, nicht tiefschwarz wie bei No. 1—10; sehr leichte Ware mit teilweise sehr hohem Gehalt an tauben Körnern	2,08	71	1,74	29	0,34	2,45	1,17	4807	3412	83,65	1395	16,35	4081	8574
12	Penang		2,95	76	2,69	24	0,26	3,53	1,08	3389	2575	91,18	814	8,82	2832	9259
13	"		2,97	78	2,75	22	0,22	3,52	1,00	3366	2625	92,59	741	7,41	2840	10 000
14	Atjeh		2,14	71	1,81	29	0,33	2,54	1,13	4672	3317	84,57	1355	15,43	3937	8849
15	"		2,17	63	1,77	37	0,40	2,80	1,08	4608	2903	81,56	1705	18,44	3571	9259
	b) Weißer Pfeffer.															
16	Lampong	Sehr kleine Körner von braungelber Farbe[1])	2,81	100	2,81	—	—	2,81	—	3562	3562	100	—	—	3562	—
17	Penang	Alles vorzügliche Ware, besonders No. 20; große, schwere, volle Körner von weißlich-grauem Aussehen	5,07	100	5,07	—	—	5,07	—	1972	1972	100	—	—	1972	—
18	Sumatra		4,80	100	4,80	—	—	4,80	—	2083	2088	100	—	—	2083	—
19	Singapore		4,64	100	4,64	—	—	4,64	—	2155	2155	100	—	—	2155	—
20	Desgl. gewaschen		5,27	100	5,27	—	—	5,27	—	1897	1807	100	—	—	1897	—

[1]) Die Ware steht dem Äußeren nach wohl auf der Grenze zwischen reifem und unreifem Pfeffer.

Tabelle II. Chemische Zusammensetzung.

No.	Handelssorte	Wasser	Trockensubstanz	Gesamt-Asche		Sand		Glykose-Wert		Rohfaser		Harz		Ätherisches Öl		Piperin		Taube Körner in % der Zahl
				lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
	a) Schwarzer Pfeffer.																	
1	Tellicherry .	13,25	86,75	4,10	4,72	0,17	0,19	42,70	49,22	13,04	15,03	0,87	1,07	2,00	2,30	6,02	6,93	—
2	Singapore .	13,20	86,80	4,08	4,70	0,25	0,29	35,00	40,32	15,22	17,53	1,04	1.20	2,22	2,51	6,84	7,88	8
3	„ .	14,04	85,96	4,65	5,40	0,57	0,66	37,40	43,50	13,75	15,99	0,96	1,11	2,24	2,60	7,66	8,91	10
4	„ .	14,61	85,39	4,81	5,63	0,44	0,51	38,30	44,84	14,62	17,13	1,01	1,19	2,07	2,42	6,52	7,63	7
5	Lampong . .	14,21	85,79	5,00	5,82	0,55	0,64	31,55	36,77	15,78	18,39	0,48	0,55	2,11	2,45	8,78	10,23	19
6	„ . .	14,75	85,25	8,20	9,61	1,85	2,17	32,90	38,70	14,90	17,59	0,39	0,45	2,48	2,90	8,20	9,61	6
7	„ . .	14,25	85,75	5,90	6,87	0,92	1,08	37,90	44,19	14,33	16,71	0,26	0,30	1,94	2,26	7,57	8,82	3
8	Aleppi . . .	13,48	86,52	4,98	5,72	0,10	0,11	30,60	35,36	16,30	18,82	1,00	1,15	3,62	4,18	8,81	10,18	1
9	Saigon . . .	12,68	87,32	4,78	5,47	0,25	0,28	32,45	37,16	16,74	19,15	0,66	0,75	2,53	2,89	8,36	9,58	16
10	Java . . .	12,52	87,48	5,65	6,45	0,18	0,20	35,80	40,92	14,54	16,62	0,87	0,99	2,47	2,83	8,75	10,00	1
11	„ . . .	13,47	86,53	9,32	10,77	2,98	3,44	19,20	22,18	20,99	24,25	0,73	0,84	3,81	4,40	9,72	11,28	29
12	Penang . .	13,46	86,54	5,55	6,41	0,62	0,71	26,45	30,58	17,18	19,85	0,74	0,85	3,32	3,84	9,39	10,85	24
13	„ . .	13,54	86,46	6,16	7,12	0,97	1,12	27,25	31,51	17,85	20,64	0,77	0,89	3,18	3,67	9,78	11,31	22
14	Atjeh . . .	13,47	86,53	8,38	9,68	2,93	3,39	18,30	21,14	21,91	25,32	0,73	0,84	3,85	4,44	9,56	11,04	29
15	„ . . .	14,35	85,65	6,00	7,00	0,62	0,72	23,05	26,91	20,36	23,88	—[1]	—[1]	—[1]	—[1]	8,82	10,29	37
	b) Weißer Pfeffer.																	
16	Lampong . .	13,54	86,46	2,81	3,25	0,59	0,68	53,95	62,39	6,67	7,71	0,18	0,20	1,39	1,60	9,43	10,81	—
17	Penang . .	14,44	85,56	3,45	4,04	0,10	0,11	51,30	59,60	6,00	7,01	0,30	0,35	2,00	2,33	7,17	8,38	—
18	Sumatra . .	14,08	85,92	3,64	4,23	0,15	0,17	56,90	66,22	5,46	6,35	0,25	0,29	1,87	2,17	6,56	7,63	—
19	Singapore .	15,05	84,95	1,10	1,29	0,14	0,17	56,45	66,45	5,63	6,62	0,36	0,42	2,42	2,84	7,64	8,99	—
20	„ gewaschen .	14,49	85,51	0,80	0,94	0,10	0,11	58,50	68,41	4,51	5,27	0,21	0,24	2,17	2,53	7,35	8,59	—

[1]) Diese Bestimmungen waren wegen Mangels an Untersuchungsmaterial nicht ausführbar.

Tabelle III. Pfefferschalen, nach dem Schäl- und Schrotverfahren gewonnen.

Bezeichnung	Wasser	Gesamtasche	Sand	Glykose-Wert	Rohfaser	Harz	Ätherisches Öl	Piperin
Abfall IVa	12,97	6,67	0,05	18,40	24,34	1,28	0,80	4,75
Gruß I	12,39	6,94	0,05	19,00	26,06	1,19	0,77	4,68
Gruß II	12,75	8,30	0,03	15,30	26,88	—[1])	1,03	3,64

[1]) Die Bestimmung war wegen Mangels an Material nicht ausführbar.

Tabelle IV. Analysen von vollen und tauben Körnern derselben Pfeffersorte.

No.	Handelssorte		Wasser	Trockensubstanz	Asche		Sand		Glykose-Wert		Rohfaser		Harz		Ätherisches Öl		Piperin	
					lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
11	Schwarzer Java	Original-Pfeffer	13,47	86,53	9,32[1])	10,77[1])	2,98[1])	3,44[1])	19,20	22,18	20,99	24,25	0,73	0,84	3,81	4,40	9,72	11,23
		Volle Körner	15,29	84,71	5,02[1])	5,80[1])	0,26[1])	0,40[1])	32,61	38,49	15,94	18,81	0,81	0,95	5,05	5,96	11,64	13,74
		Taube Körner	13,22	86,78	7,39[1])	8,56[1])	0,70[1])	0,80[1])	5,55	6,39	30,44	35,07	0,94	1,08	1,68	1,93	4,32	4,97
13	Schwarzer Penang	Original-Pfeffer	13,54	86,46	6,16	7,12	0,97	1,12	27,25	31,51	17,85	20,64	0,77	0,89	3,18	3,67	9,78	11,31
		Volle Körner	13,78	86,22	4,92	5,70	0,33	0,38	33,35	38,68	15,10	17,51	0,86	0,99	3,51	4,07	9,82	11,38
		Taube Körner	13,60	86,40	8,30	9,60	1,40	1,62	4,40	5,09	32,60	37,73	0,96	1,11	2,14	2,47	6,68	7,73

[1]) Der Originalpfeffer war stark sandhaltig. Bei der Trennung der vollen von den tauben Körnern wurden vorhandene größere Sandkörnchen entfernt; hierdurch erklären sich die anscheinend nicht harmonierenden Worte für den Aschen- und Sandgehalt dieser Proben.

Tabelle V. Zusammenstellung der bei den Einzeluntersuchungen gefundenen Höchst- und Niedrigstwerte.

Bezeichnung	Asche	Sand	Glykose-Wert	Rohfaser	Harz	Ätherisches Öl	Piperin
Weiße Pfeffer	0,80 - 3,64	0,10 - 0,15	51,8—58,5	4,51—6,67	0,18 - 0,86	1,39 - 2,42	6,56—7,64[1])
Schwarze Pfeffer ohne Berücksichtigung der tauben Körner	4,08—9,82	0,10 - 2,98	18,8 - 42,7	13,04—21,91	0,26—1,04	1,94—3,85	6,02 - 9,78
Schwarze Pfeffer mit weniger als 15% (Zahl) an tauben Körnern	4,08—5,90	0,10—1,85	30,6 - 42,7	13,04—16,30	0,26—1,04	1,94 - 3,62	6,02 - 8,81
Pfefferschalen (Abfall von Weißpfefferfabrikation) .	6,67—8,30	0,03 - 0,05	15,3—19,0	24,34—26,88	1,19 - 1,28	0,80—1,03	3,64—4,75
Taube Körner	7,39 - 8,30	0,70 1,40	4,4 5,55	30,44 32,60	0,94 - 0,96	1,68 2,14	4,32 - 6,68

[1]) Ohne Berücksichtigung von Pfeffer No. 16, welcher sich als eine Zwischenstufe von reifem und unreifem Pfeffer kennzeichnet.

Tabelle VI. Analysen von Pfeffermischungen.

Diese künstlichen Mischungen wurden nach Rezepten hergestellt, welche in einem gerichtlichen Verfahren durch die Hauptverhandlung zur öffentlichen Kenntnis gebracht worden waren. Diese in der Praxis lange Zeit zur Herstellung von gefälschtem Pfeffer benutzten Rezepte lauteten:

	Mischung I	Mischung II	Mischung III
Handelsbezeichnung	Pfeffer Ib	Pfeffer II	Pfeffer III
Mischung aus	600 kg Singapore 300 „ Lampong 540 „ Abfall IVa	83 % Mischung Ib 17 „ Gruß I	75 % Mischung Ib 25 „ Gruß II
Demnach Schalengehalt:	37,5 %	48,0 %	53,1 %

Pfeffersorte	Wasser	Trokkensubstanz	Asche		Sand		Glykose-Wert		Rohfaser		Harz		Ätherisches Öl		Piperin	
			lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer	lufttrockener Pfeffer	wasserfreier Pfeffer
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Singapore	14,61	85,39	4,81	5,63	0,44	0,51	38,30	44,84	14,62	17,13	1,01	1,19	2,07	2,42	6,52	7,63
Lampong	14,25	85,75	5,90	6,87	0,93	1,08	37,90	44,19	14,33	16,71	0,26	0,30	1,94	2,26	7,57	8,82
Abfall IVa	12,97	87,03	6,67	7,66	0,05	0,05	18,40	21,14	24,34	27,96	1,28	1,47	0,80	0,91	4,75	5,45
Gruß I	12,39	87,61	6,94	7,92	0,05	0,05	19,00	21,68	26,06	29,74	1,19	1,31	0,77	0,87	4,68	5,35
Gruß II	12,75	87,25	8,30	9,51	0,03	0,03	15,30	17,53	26,88	30,80	—	—[1]	1,03	1,18	3,64	4,17
Mischung Ib	13,24	86,76	5,62	6,47	0,39	0,44	30,00	34,57	18,20	20,98	0,93	1,07	1,63	1,87	6,05	6,97
„ Ib berechnet .	13,92	86,08	5,72	—	0,38	—	30,74	—	18,19	—	0,94	—	1,56	—	6,07	—
„ II	12,84	87,16	5,81	6,66	0,28	0,32	28,00	32,12	19,34	22,18	0,95	1,08	1,33	1,52	5,92	6,80
„ II berechnet .	13,09	86,91	5,83	—	0,33	—	28,13	—	19,53	—	0,97	—	1,49	—	5,82	—
„ III	12,40	87,60	6,30	7,19	0,24	0,27	26,15	29,85	20,61	23,52	1,11	1,26	1,37	1,56	5,54	6,32
„ III berechnet .	13,11	86,89	6,28	—	0,29	—	26,32	—	20,37	—	—[1]	—	1,48	—	5,46	—

[1]) Diese Bestimmungen waren infolge Mangels an Untersuchungsmaterial nicht ausführbar.

Zu den vorstehenden Untersuchungsergebnissen ist noch folgendes zu bemerken: Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt, um zu prüfen, ob die Vorschläge Hebebrand's, Pfeffer nur auf Grund des Gehaltes an Würzstoffen zu beurteilen, ohne Rücksicht auf sonstige Zusätze, praktisch durchführbar sind oder nicht.

Nehmen wir als Würzstoffe des Pfeffers die von Hebebrand angeführten, nämlich Piperin und ätherisches Öl, an und vergleichen die Untersuchungsergebnisse, so finden wir die merkwürdige Tatsache, daß gerade die schlechtesten, an tauben Körnern reichen Sorten den höchsten Gehalt an ätherischem Öl und Piperin aufweisen, obgleich der Geschmack und wirkliche Würzwert dieser Sorten gegenüber den besseren und besten Sorten beträchtlich zurücksteht. Der untersuchte schwarze Tellicherry-Pfeffer No. 1, eine vorzügliche Qualität, welche hauptsächlich zur Herstellung von Weißpfeffer nach dem Schäl- oder Schrotverfahren verwendet wird, zeigt z. B. die Werte:

Piperin . . . . . 6,62 %
Ätherisches Öl . . . 2,00 %,

während Pfeffer No. 13, eine hinsichtlich des Geschmackes und Würzwertes sehr minderwertige Sorte mit 22 % tauben Körnern die Werte:

Piperin . . . . . 9,78 %
Ätherisches Öl . . . 3,18 %

aufweist.

Wir sehen also, daß bei den angenommenen Würzstoffen nicht die Quantität, sondern die Qualität ausschlaggebend ist und daß ferner nicht nur ätherisches Öl und Piperin die den Würzwert bezw. die Güte eines Pfeffers bedingenden Faktoren sind. Dem Vorschlage Hebebrand's, der Beurteilung von Pfeffer nur den Gehalt an ätherischem Öl und Piperin zugrunde zu legen, muß daher widersprochen werden, zumal auch, wie aus den Tabellen zu ersehen ist, bei einer solchen Beurteilung dem Fälschen von Pfeffer mit Pfefferschalen Tür und Tor geöffnet würde.

Berücksichtigt man nämlich, daß Pfeffersorten mit 3—4 % ätherischem Öl und 8—10 % Piperin im Handel erhältlich sind (z. B. Pfeffer No. 8) und daß Pfeffer mit 2 % ätherischem Öl und 6 % Piperin noch als völlig normale zu bezeichnen sind, so ist ohne weiteres klar, daß den ersteren Sorten (z. B. No. 8) große Mengen Schalen zugesetzt werden können, ohne daß diese Pfeffermischungen unter einen normalen Gehalt an genannten beiden Stoffen heruntergehen würden.

Wie aus Tabelle III ersichtlich ist, ist durch diese Untersuchungen wohl nunmehr endgültig festgestellt, daß Pfefferschalen gegenüber ganzem Pfeffer tatsächlich minderwertig sind. Abgesehen von ihrem holzigen, kratzenden Geschmacke enthalten dieselben auch bedeutend weniger Piperin und ätherisches Öl.

Außer diesen als äußerst billige Abfälle der Weißpfefferfabrikation in den Handel gebrachten Pfefferschalen kommen bei Beurteilung von Pfeffer weiterhin noch die tauben Körner in Betracht. Da hierüber noch keine Untersuchungen vorlagen, haben wir von zwei Sorten Pfeffer, welche reichlich taube Körner enthielten, sowohl volle wie taube Körner für sich untersucht, um zu sehen, inwieweit durch einen Gehalt an tauben Körnern die Analysenergebnisse beeinflußt werden. Tabelle IV zeigt uns, daß die tauben Körner gegenüber den vollen Körnern der gleichen Sorte erheblich zurückstehen, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß der Geschmack dieser tauben Körner infolge des hohen Cellulosegehaltes ein holziger und stark kratzender ist. Dieselben sind daher bei Beurteilung von Pfeffer den Pfeffer-

schalen gleichzustellen, welchen sie auch hinsichtlich des Harz-, Mineralstoff- und Sandgehaltes, sowie des Glykose- und Rohfaserwertes nahestehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Für die Begutachtung von schwarzem Pfeffer lassen sich auf Grund unserer Untersuchungen folgende Schlüsse ziehen:

1. Eine Handelsware ist für gewöhnlich um so besser, je höher das Körnergewicht und je niedriger der Gehalt an tauben Körnern ist.

2. Zur Beurteilung von gemahlenem Pfeffer im allgemeinen können die Bestimmungen von Mineralstoffen, Sand, Glykosewert, Rohfaser, ätherischem Öl, Piperin und die mikroskopische Prüfung herangezogen werden.

3. Außer den jetzt selten gewordenen fremden Zusätzen kommen als Fälschung hauptsächlich taube Körner und Pfefferschalen in Betracht.

4. Pfefferschalen haben einen bedeutend geringeren Gehalt an Piperin und ätherischem Öl als der schlechteste schwarze Pfeffer. Außerdem besitzen sie infolge ihres Cellulosegehaltes einen holzigen kratzenden Geschmack und sind daher dem reinen Pfeffer gegenüber minderwertig.

5. Den Pfefferschalen gleich zu erachten sind die tauben Körner der Pfefferfrüchte. Es sind daher die zum Mahlen verwendeten Rohmaterialien von tauben Körnern, soweit dies technisch möglich ist, zu befreien.

6. Zum Nachweise von Pfefferschalen geben keine Anhaltspunkte die Bestimmungen von Wasser, Asche, Harz, ätherischem Öl und Piperin; sichere Anhaltspunkte dagegen geben die Bestimmungen der Rohfaser und des Glykosewertes. Die Analysen von Pfeffermischungen (vergl. Tabelle VI) zeigen, daß die Bestimmungen des Glykose- und Rohfaserwertes gute Resultate liefern, da die gefundenen und berechneten Werte in für die Praxis durchaus genügendem Einklange stehen.

7. Als mit Pfefferschalen gefälscht zu beanstanden ist ein schwarzer Pfeffer, welcher einen Glykosewert unter 30 % und einen Rohfasergehalt über 17 % aufweist.

8. Zur Bestimmung des ätherischen Öles ist das Verfahren von C. Mann, zur Bestimmung des Piperins dasjenige nach Gunning-Arnold aus dem Stickstoffe des Ätherextraktes zu empfehlen, da unter den zurzeit hierfür bestehenden Bestimmungsmethoden nur diese zuverlässige Werte geben.

9. Die von den „Vereinbarungen" angeführten Methoden zur Bestimmung des Piperins auf gewichtsanalytischem Wege bezw. nach Hilger-Bauer liefern keine richtigen Ergebnisse und dürfte sich daher ihre Streichung aus den „Vereinbarungen" empfehlen.

11. Die für Pfeffer von den „Vereinbarungen" angegebene Höchstzahl für Mineralstoffe von 7 % ist zu hoch. Eine Herabsetzung mindestens auf 6,5 % ist wünschenswert.

— ——— — — —

Über eine Verunreinigung der Milch durch Holz- und Zinnteilchen.

Von

Dr. F. Reiß-Berlin.

Das Streben der rationellen Milchwirtschaft geht zur Zeit dahin, daß die Milch möglichst sauber gewonnen und in diesem Zustande vor jeder Verunreinigung behütet wird, bis sie in die Hände der Konsumenten gelangt. Schon früher ist die auf Erhaltung der ursprünglichen Eigenschaften der Milch gerichtete Rücksicht bestimmend gewesen für die Wahl von hölzernen und eisenverzinnten Transportgefäßen, deren Öffnungen — mit Ausnahme der allerkleinsten Gefäße — nach behördlichen Anordnungen [1]) hinwiederum so groß sein müssen, daß die Möglichkeit einer gründlichen Reinigung gewährleistet erscheint. Nichtsdestoweniger macht sich im Milchverkehr der großen Handlungen, insoweit er in vielen Städten mit ambulanten Verkaufswagen betrieben wird, sehr häufig der Übelstand unliebsam bemerkbar, daß selbst nach einer technisch vollkommenen, alle sichtbaren Fremdkörper entfernenden Reinigung mittels Kiesfilter oder Separatoren die Milch Verunreinigungen aufweist, deren Herkunft und Natur sehr wenig bekannt sein dürfte, wie u. a. aus einem diesbezüglichen Strafverfahren [2]) hervorgeht.

Die in Betracht kommenden Verkaufswagen enthalten in verschlossenen, der behördlichen Kontrolle nicht zugänglichen Wagenfächern viereckige eisenverzinnte Milchkannen, welche außerhalb mit einem Zapfhahn und innerhalb mit frei beweglichen, die abgestumpfte Spitze nach oben gerichteten, durchlochten eisenverzinnten Trichtern [3]) und darüber mit einem Brett aus Pappelholz, dem sogenannten Schwimmer, versehen sind. Während die bezeichneten Trichter dazu bestimmt sind, das Aufrahmen der Milch in den Kannen während eines längeren Transportes hintanzuhalten, dienen die hölzernen Schwimmer dem Zwecke, das Überspritzen der auf der Fahrt befindlichen vollen Kannen zu verhüten. Diese an sich sehr sinnreichen Einrichtungen haben jedoch jede für ihren Teil Mißstände im Gefolge. Die hölzernen Schwimmer werden durch das abwechselnde Schwimmen in der Milch, das Waschen mit heißem Sodawasser und Wasser sowie das nachfolgende Trocknen bei natürlicher oder künstlicher Wärme im günstigsten Falle immer mehr mürbe, im ungünstigsten Falle, wenn das Waschen bezw. Trocknen nicht ausreichend vorgenommen wird, mit Schimmelkulturen in die Brüchigkeit noch befördernder Weise durchsetzt und das Endergebnis davon ist, daß die in Rede stehenden Brettchen allmählich zersplittern und kürzere oder längere Splitter der Milch mitteilen. Die in den gefüllten Milchkannen hin- und herschaukelnden Trichter dagegen scheuern an den Berührungsstellen mit den Kannenwänden und dem Boden Teile der beiderseitigen Verzinnung ab und, wenn man die

[1]) Vergl. z. B. Berliner Polizeiverordnung betr. den Verkehr mit Kuhmilch und Sahne vom 15. März 1902, § 8, Abs. 2. — Molkerei-Ztg. Berlin 1902, **15**, 169—171.

[2]) Vergl. Entress, Wer trägt für hohen Schmutzgehalt der Milch einer Großmeierei die strafrechtliche Verantwortung? Ein Landgerichtserkenntnis. — Zeitschr. f. Fleisch- und Milchhyg. 1907, **6**, 205—216.

[3]) D.R.P. 44753, Neuerung an Gefäßen zum Transportieren von Milch. — Milch-Ztg. 1888, **17**, 969.

Milchreste in den Kannen nach Herausnahme von Schwimmern und Trichtern besichtigt, fallen mehr oder weniger zahlreiche größere graublaue Felder neben den bereits erwähnten Holzsplittern auf der Milchoberfläche auf. Beim Abschöpfen der dunkelgefärbten Stellen zeigt sich sehr häufig, daß sich ausgebutterte Fettklümpchen von der bezeichneten Färbung darin vorfinden, und wenn man die leeren Kannen einer näheren Betrachtung unterzieht, lassen sich unschwer Narben gerade an denjenigen Stellen des Zinnüberzugs erkennen, an denen der Trichter seiner Form entsprechend — infolge seiner pendelartigen Bewegungen — zu scheuern imstande ist. Da die beregten metallischen und pflanzlichen Verunreinigungen auf der Oberfläche der Milch schwimmen und diese von unten mittels Hahnes abgezapft wird, so sollte man in der Regel annehmen, daß die Holz- und Zinnpartikeln nur dann zugleich mit der Milch tatsächlich abgegeben werden, wenn die Kannen nahezu oder gänzlich abgezapft werden. Wie dem nun auch sei, jedenfalls treten an den Chemiker großer Milchfirmen häufig genug durch Proben erhärtete Beschwerden bezw. Anfragen heran, welche die Gegenwart von Zinn und Holz in der gelieferten Milch zur Veranlassung haben.

Was den qualitativen Nachweis der in Rede stehenden Verunreinigungen anbetrifft, so ist über denjenigen der Holzsubstanz, der sich durchweg unschwer grobsinnlich führen läßt, kein weiteres Wort zu verlieren. Dagegen dürfte es angezeigt erscheinen, denjenigen Weg, der schnell und bequem den sicheren Nachweis der in Betracht kommenden geringen Mengen Zinn gestattet, kurz zu beschreiben.

Die graublauen, möglicherweise Zinn enthaltenden Substanzen werden von der Milch behutsam abgeschöpft, auf einem kleinen Filter mittels Alkohols und Äthers entfettet und entwässert, zusammen mit dem Filterchen in ein Reagensglas gebracht, mit 25%-iger Salzsäure heiß gelöst und schließlich wird mittels wenig Goldchlorid die empfindliche Reaktion auf Cassius'schen Goldpurpur ausgeführt.

Betreffs der Beurteilung von Zinn in Nahrungsmitteln und noch dazu in der hauptsächlich zur Ernährung der Kinder bestimmten Milch beschränke ich mich auf die Feststellung, daß das Reichsgesetz vom 5. Juli 1887 die Verwendung von solchen Farben bei der Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln verbietet, welche u. a. Zinn enthalten. Daraus dürfte sich sinngemäß die Unzulässigkeit des Gehaltes der Milch an Zinn in irgendwelcher Form ergeben.

Auch dürften die lokalen Milch-Polizeiverordnungen[1]) meist die gesetzlichen Handhaben bieten, um gegen derartige Verunreinigungen mit Erfolg vorzugehen.

[1]) Die Berliner Polizeiverordnung betr. den Verkehr mit Kuhmilch und Sahne vom 15. März 1902 bestimmt z. B. in § 3 unter f: „Vom Verkehr ausgeschlossen ist solche Kuhmilch und Sahne, welche fremdartige Stoffe, insbesondere Konservierungsmittel irgend welcher Art enthält" u. s. w.

Referate.

Forense Chemie.

J. Gadamer: Das Atoxyl beim forensischen Arsennachweis. (Apoth. Ztg. 1907, **22**, 566.) — Im Atoxyl, amidophenylarsinsaurem Natrium

$$NH_2 . C_6H_4 . (AsO)<^{OH}_{ONa} + xH_2O,$$

ist das Arsen sehr fest gebunden und durch seine gewöhnlichen Reaktionen nicht erkennbar; nach der Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat verhält es sich jedoch ganz wie anorganisches Arsen und kann daher mit letzterem im Gange der forensischen Untersuchung leicht verwechselt werden. Zu seiner Unterscheidung können folgende Reaktionen dienen: Schwefelwasserstoff fällt aus Atoxyllösung kein Schwefelarsen. Silbernitrat gibt in neutraler Lösung einen weißen, in Ammoniak und Salpetersäure löslichen Niederschlag. Kupfersulfat gibt in neutraler Lösung einen anfangs grünlichgelben, allmählich krystallinisch und grün werdenden Niederschlag, der sich ebenfalls in Säuren und Ammoniak löst. Bei der Reinsch'schen Probe verhält es sich wie anorganisches Arsen, nur erfolgt die Arsenabscheidung langsamer. Bei den Proben nach Marsh und nach Gutzeit besteht kein Unterschied gegenüber anorganischem Arsen. Mit Bettendorf's Reagens entsteht allmählich, namentlich beim Erwärmen eine gelbliche Ausscheidung, aber keine Bräunung. Beim Destillieren im Chlorwasserstoffstrome entsteht kein Arsentrichlorid, wohl aber nach Zusatz von Eisenchlorür. — Zum Nachweis des Atoxyls dient folgender Untersuchungsgang: Das zerkleinerte Material wird einige Stunden mit Alkohol digeriert, der mit Schwefelsäure eben angesäuert ist, das Filtrat wird verdampft, der sirupdicke Rückstand allmählich solange mit absolutem Alkohol versetzt, bis sich die entstehende Abscheidung nicht mehr vermehrt. Die Lösung wird durch Erwärmen vom Alkohol befreit und die wässerige, nötigenfalls filtrierte Lösung des Rückstandes zu folgenden Reaktionen benutzt: Durch die Proben nach Reinsch, Marsh und Gutzeit wird die Anwesenheit von Arsen überhaupt festgestellt; bei negativem Ausfall kann auch kein Atoxyl zugegen sein. Bei positivem Ausfall wird ein Teil der Lösung unverändert, ein zweiter nach der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat mit Bettendorf's Reagens und mit Schwefelwasserstoff geprüft. Tritt in der unveränderten Lösung keine, in der oxydierten Lösung aber eine positive Reaktion ein, so ist die Anwesenheit von Atoxyl und die Abwesenheit von anorganischem Arsen anzunehmen. Sind beide Reaktionen in beiden Fällen positiv, so kann neben anorganischem Arsen noch Atoxyl zugegen sein. — Zum Nachweis von Atoxyl neben anorganischem Arsen fällt man letzteres mit Schwefelwasserstoff quantitativ aus und prüft dann das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wie oben. Ist neben Atoxyl nur auf Arsentrioxyd Rücksicht zu nehmen, so entfernt man letzteres zuerst durch Destillation im Chlorwasserstoffstrome und destilliert dann nach Zusatz von Eisenchlorür auch das Atoxylarsen über.

C. Mai.

Alex. Hébert und **F. Heim:** Über die Giftigkeit des Arsenwasserstoffes. (Bull. Soc. Chim. France 1907, 4, 571—573.) — Meerschweinchen und Vögel wurden unter Glasglocken mit Arsenwasserstoff behandelt. Letzterer wurde aus Arsenzink und Schwefelsäure entwickelt. Es ergab sich, daß für Säugetiere 3,5 ‰ und für Vögel 0,09 ‰ Arsenwasserstoff tödlich sind. *C. Mai.*

Alex. Hébert und **F. Heim:** Praktische Bestimmung von Spuren Arsenwasserstoff in der Atmosphäre. (Bull. Soc. Chim. France 1907, 4, 573—575.) — Um Arsenwasserstoff von Gasen zu trennen, die ihn oft begleiten und ähnliche Reaktionen geben, wird die Eigenschaft einer 15%-igen Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure benutzt, Schwefel-, Phosphor- und Antimonwasserstoff zu absorbieren, während Arsenwasserstoff davon nicht aufgenommen wird. Zur Erkennung des Arsenwasserstoffes dient ein mit 5%-iger Quecksilberchloridlösung getränktes Papier, das sich damit gelb färbt. — Der eine Schenkel einer U-Röhre wird mit Glaswolle gefüllt, die mit der Kupferlösung getränkt ist; im anderen Schenkel ist mittels eines Platindrahtes ein mit der Quecksilberchloridlösung befeuchteter Papierstreifen aufgehängt. Die zu prüfende Luft wird mit einem geeigneten Aspirator in langsamem Strom durch die Röhre geleitet, nachdem man sich vorher durch mehrstündiges Hin-

durchleiten von reiner Luft davon überzeugt hat, daß der Papierstreifen nicht verändert wird. Luft, die im Verhältnis von 1 : 100000 mit Arsenwasserstoff gemischt ist, ergibt noch eine deutliche Reaktion. *C. Mai.*

H. Wefers Bettink und **W. H. P. v. d. Driessen Mareeuw:** Vergiftung durch starke Essigsäure. (Pharmac. Weekbl. 1906, **43**, 937—942.) — Verff. berichten über zwei Fälle von Selbstmord mittels sogenannter Essigessenz, welche mehr als 70% wasserfreie Essigsäure enthält und unverdünnt ätzend wirkt. Der erste Fall betraf eine Frau, welche 35—40 ccm Essenz eingenommen hatte. Nach 1/2 Stunde trat heftiges Erbrechen ein; zuerst von gelb gefärbtem, stark sauer riechenden Mageninhalt; später bestand das Erbrochene nur aus Blut und Schleim. Als Gegengift wurde Seifenlösung verabreicht, welche aber von der lebensmüden Frau verweigert wurde. Drei Stunden nach der Vergiftung wurde blutiger Stuhl und blutiger Urin entlassen. Dieser Zustand blieb, bis 6 Stunden nach den ersten Erscheinungen der Tod eintrat. — Der zweite Fall betraf ebenfalls eine Frau, welche 27—28 g Essigessenz eingenommen hatte von einem Gehalt von 76,6% wasserfreier Essigsäure. Bei der Sektion wurde vornehmlich Vernichtung der Schleimhäute in Mundhöhle, Ösuphagus und Magen konstatiert. Das Erbrochene reagierte alkalisch durch die Verabreichung von größeren Mengen Natriumbicarbonat als Gegengift. Der Darminhalt war neutral. Letzterer wurde mit Phosphorsäure angesäuert und im Dampfstrome destilliert, das Destillat neutralisiert und zur Beseitigung der höheren Fettsäuren mit Ferrisulfat behandelt. Nach der Filtration und abermaliger Destillation wurde in diesem zweiten Destillate die Essigsäure mit den bekannten Reaktionen nachgewiesen und titrimetrisch bestimmt. Es wurden 9,168 g Essigsäure oder etwa 12 g Essenz wiedergefunden. — Als Gegengift wird in erster Linie Magnesiamilch (10 g in 200 ccm Wasser) empfohlen. *J. J. van Eck.*

C. Reichard: Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. (Pilocarpin.) (Pharm. Zentralhalle 1907, **48**, 417—424.) — Mit Schwefelsäure färbt sich Pilocarpinchlorhydrat blau, die Färbung verschwindet allmählich durch Wasseranziehung und erscheint beim Erwärmen wieder. — Bringt man eine Spur Pilocarpinchlorhydrat mit einem Kupfersulfatkryställchen und einem Tropfen Wasser in Berührung und erwärmt bis zum Trocknen des Randes, so wird dieser hellgrün; die Färbung ist beständig und geht, selbst nach wochenlangem Stehen, mit Schwefelsäure in Blau über. — Beim Erwärmen mit einem Tropfen Antimontrichloridlösung bis zur Trockene entsteht Schwarzfärbung. — Mit Zinnchlorür und Wismutchlorid reagiert Pilocarpin nicht. — Beim Erwärmen mit Natriumarsenat und Salzsäure entsteht Gelbfärbung. — Wird Pilocarpinchlorhydrat mit 36%-iger Formaldehydlösung behandelt oder zur Trockene gebracht, so tritt mit Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr ein. — Wird Pilocarpinchlorhydrat mit einem Körnchen Ferrocyankalium und Wasser zusammengebracht, so entsteht schöne Gelbfärbung; der Trockenrückstand färbt sich mit Schwefelsäure vorübergehend blau. — Beim Eintrocknen von Pilocarpin mit Ferricyankalium und Salzsäure entsteht ein dunkelgrüner Rückstand, der sich mit Schwefelsäure blauschwarz färbt. — Mit Ammoniumvanadinat und Wasser entsteht schon in der Kälte Gelbfärbung; der gelbe Trockenrückstand gibt mit Salzsäure oder Schwefelsäure tiefe Rotbraunfärbung, die allmählich in dunkelgrün übergeht. — Mit Natriumjodat und Salzsäure entsteht Gelbfärbung und Jodgeruch. *C. Mai.*

C. Reichard: Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. (Skopolamin bezw. Hyoscin.) — (Pharm. Zentralhalle 1907, **48**, 659—664.) — Wird Skopolaminbromhydrat mit Schwefelsäure in Berührung gebracht, so färben sich die feinsten Teilchen des Alkaloidsalzes schwärzlich; beim gelinden Erwärmen nimmt die Mischung eine himmelblaue Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet,

und bei stärkerem Erhitzen gelbliche Töne annimmt, die ebenfalls beim Stehen an der Luft wieder verschwinden. — Salpetersäure ist ohne Einwirkung. Wird Kupferchlorür längere Zeit mit Wasser und Skopolaminsalz behandelt, so tritt am Rande eine rötliche Zone auf; wird die Mischung mit kalter Salzsäure digeriert, so erhält man eine grüne Lösung, die später gelbgrün, beim Erhitzen rötlichgrün und nach 24 Stunden gelb wird. — Beim Erhitzen mit Natriumarsenat und Salzsäure entsteht eine schwach gelbliche Färbung und gleichzeitig entwickelt sich ein starker Blütengeruch. — Der gleiche Geruch tritt auch beim Erhitzen mit alkalischer Zinnchlorürlösung auf; der Trockenrückstand färbt sich mit Schwefelsäure vorübergehend himmelblau. — Ein Gemenge von Kaliumdichromat und Skopolaminbromhydrat färbt sich mit Schwefelsäure sogleich tiefblau, nach einigen Minuten dunkelgrün. — Eine Mischung des Alkaloidsalzes mit Ammoniummolybdat färbt sich beim Erwärmen mit Salzsäure zuerst gelb, dann dunkelblau; mit Schwefelsäure anstatt Salzsäure entsteht die Blaufärbung schon in der Kälte. — Beim Erwärmen eines Gemenges des Alkaloidsalzes und Ammoniumpersulfats und Wassers färbt sich der Rand tief gelb; bei stärkerem Erhitzen erfolgt plötzlich Bildung einer schwärzlichdunkelgrünen Masse, die sich zum Teil in Wasser zu einer schmutzig gelbgrünen Flüssigkeit löst. — Beim Eindunsten mit Bariumperoxyd und Wasser entwickelt sich Blütengeruch. — Wird ein Gemenge des Alkaloidsalzes mit α-Naphtol mit 25%-iger Salzsäure eingetrocknet, so entsteht auf Zusatz von starker Kalilauge Gelbfärbung, die beim Erhitzen in beständiges Grün übergeht. — Wird ein kleines Kryställchen von Kaliumferrocyanid mit einer Spur Skopolaminsalz und einem Tropfen Wasser behandelt, so färbt sich der weißliche Trockenrückstand mit Salzsäure zart blau; läßt man an der Luft verdunsten, so färbt sich der Trockenrückstand mit starker Kalilauge gelb. — Bei Anwendung von Kaliumferricyanid entsteht mit Salzsäure eine hellgrüne Flüssigkeit, die beim Stehen in einer Stunde dunkelgrün wird und sich dann mit Kalilauge gelb färbt. *C. Mai.*

C. Reichard: Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. (Yohimbin.) (Pharm. Zentralhalle 1907, **48**, 755—761.) — Yohimbinchlorhydrat ist auch in siedendem Wasser nur schwer löslich. — Mit Schwefelsäure färbt es sich in der Kälte auch nach 24 Stunden nicht; beim mäßigen Erwärmen entsteht eine blaue Färbung, die beim Erkalten meist wieder verschwindet oder in schmutziges Graublau übergeht. — Mit 25%-iger Salpetersäure färbt es sich nach einigen Augenblicken tief gelb; die Färbung nimmt beim Eintrocknen ab. Beim Erwärmen wird der Trockenrückstand grünlichgelb und beim Erkalten wieder gelb. — Nach dem Verreiben und Eintrocknen mit verdünnter Kalilauge zeigen die Yohimbinkrystalle bei 100-facher Vergrößerung violette oder blaue Fluoreszenz. — Bringt man auf einer Glasplatte zu kleinen Yohimbinstäubchen je etwas Kaliumbichromat und Ammoniummolybdänat und Wasser, so ist nach dem Verreiben und Eintrocknen im ersteren Falle die Trockenmasse blau mit gelbem Rand, im letzteren Falle erst gelb, dann blau. Mit Schwefelsäure werden beide Trockenrückstände farblos; werden die mit Wasser verdünnten Mischungen auf Filtrierpapierstreifen aufgesaugt und diese bei gelinder Wärme getrocknet, so färbt sich nur der molybdänhaltige tief blau. — Wird das Alkaloidsalz mit Ferrocyankalium und Wasser eingetrocknet, so zeigt der Rückstand unter der Lupe rote und violette Farbe mit Goldschimmer. Beim Erwärmen des Rückstandes mit Salzsäure bis zur Trockene zeigt die schräg gehaltene Fläche grauschwärzliche Farbe mit schwarzen, undurchsichtigen Krystallmassen. — Die Krystalle des ferricyanwasserstoffsauren Yohimbins zeigen unter dem Mikroskop sehr charakteristische Gebilde; beim Eintrocknen mit Salzsäure ist der Rückstand grün und moosartig. — Mit Nitroprussidnatrium und Wasser eingedunstet, zeigt der Rückstand das Aussehen schwach silberglänzender mattgrauer Seide; der Glanz verschwindet nach einigen Stunden.

C. Mai.

C. Reichard: Über die Fluoreszenz des Cocains und Tropacocains. (Pharm. Ztg. 1907, **52**, 698—699.) — Die Krystalle des Cocains und des Tropacocains und ihrer Salze zeigen prachtvoll blaue und grüne Fluoreszenz, die namentlich unter dem Mikroskop bei 70- bis 100-facher Vergrößerung zu beobachten ist. Am meisten eignet sich dazu das Cocainchlorhydrat, von dem auf diese Weise noch ein Millionstel g nachweisbar ist. Man verdunstet die wässerige Lösung auf dem Objektträger und beobachtet die Kryställchen in verschiedenen Lagen und unter teilweiser Lichtabblendung. *C. Mai.*

H. Matthes und **O. Rammstedt:** Die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure (Dinitrophenylmethylpyrazolon) zur quantitativen Bestimmung einiger Alkaloide. (Zeitschr. analyt. Chem. 1907, **46**. 565—574.) — Das Verfahren ist zur Bestimmung des Stypticins, Codeins und Morphins in Form von Tabletten, Lösungen oder Verreibungen mit Zucker anwendbar. Die betreffende Tablette usw. wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einem geringen Überschuß einer alkoholischen etwa $^{1}/_{10}$ N.-Pikrolonsäurelösung versetzt, nach ungefähr 15-stündigem Stehen bei 10 bis 15° die ausgeschiedene gelbe Krystallmasse auf dem Asbest-Gooch-Tiegel scharf abgesaugt, mit möglichst wenig Wasser gewaschen, $^{1}/_{2}$ Stunde bei 110° getrocknet und gewogen. *C. Mai.*

Utz: Über die Verwendung von Benzidin zum forensischen Blutnachweis. (Chem.-Ztg. 1907, **31**. 737—738.) — Nach Schlesinger und Holst (Deutsch. med. Wochschr. 1906, No. 36) stellt man das Reagens durch Auflösen einer Messerspitze Benzidin in etwa 2 ccm Eisessig und Mischen von 10 bis 12 Tropfen der Lösung mit etwa 3%-igem Wasserstoffsuperoxyd dar. Das Reagens muß jedesmal frisch bereitet werden; es darf sich für sich nicht färben. Bei Anwesenheit von Blut entsteht eine grüne oder blaugrüne, bei größeren Blutmengen blaue Färbung. Blutflecken auf Stoff, Holz- oder Eisengegenständen werden mit physiologischer Kochsalzlösung behandelt. Erhitzen der Lösungen beeinträchtigt die Reaktion nicht; ebensowenig stört Rost. Ein Nachteil der Reaktion ist, daß sie auch mit Eiter eintritt. *C. Mai.*

O. Schumm: Benzidin als Reagens auf Blutfarbstoff, (Pharm.-Ztg. 1907, **52**, 604.) — Es wurde festgestellt, daß sich die verschiedenen Handelssorten des Benzidins als Reagens auf Blutfarbstoff verschieden verhalten und daß einige davon ganz unbrauchbar sind. Das Benzidin ist dann geeignet, wenn es noch bei einer Blutverdünnung von 1 : 100000 oder 1 : 200000 innerhalb 1 bis 2 Minuten eine bläulichgrüne oder hellblaue Färbung gibt. *C. Mai.*

Uhlenhuth: Eine Methode zur Unterscheidung verwandter Blutarten. (Zentrbl. Bakteriol. I. Abt. Ref., 1905/6, **37**, 554.) — Entgegen der bisher herrschenden Ansicht ist es Verf. gelungen, Blut von ganz nahe verwandten Tieren (Pferd-Esel, Hammel-Ziege, Mensch-Affe, Hase-Kaninchen, Huhn-Taube) mittels der Präzipitinreaktion zu unterscheiden, wenn er kreuzweis immunisierte, also z. B. Kaninchen mit Hasenblut. *A. Spieckermann.*

Milch und Käse.

E. Ujhelyi: Über den Fettgehalt der Milch und dessen Schwankungen. (Milchwirtsch. Zentrbl. 1906, **2**, 303—313.) — Die Frage, ob die Fütterung einen Einfluß auf die Milch ausübt, ist noch nicht erschöpfend und einwandfrei beantwortet. Während wissenschaftliche Versuche den Einfluß gewisser Futterarten auf den Fettgehalt nur ausnahmsweise erkennen laßen, behaupten Leute der Praxis auf Grund ihrer vermeintlichen Erfahrungen den Einfluß des Futters auf die Qualität, also auf den Fettgehalt der Milch mit Bestimmtheit. Verf. hat die Milch aus einer

großen Anzahl von herrschaftlichen Zuchten und von bäuerlichen Betrieben untersucht und sich Angaben über den Fettgehalt der Milch aus den Wiener und Budapester Molkereien verschafft. Auf Grund dieser vergleichenden Studien kommt Verf. zu dem Ergebnis, daß in herrschaftlichen Züchtereien, d. h. dort wo auch mit Kraftfutter gefüttert wird, und in bäuerlichen Züchtereien die Qualität der Milch (bezüglich deren Fettgehalt) bei gleichen Rassen als gleich anzusehen ist, wenngleich der Fettgehalt in den bäuerlichen Züchtereien zeitweise größeren Schwankungen ausgesetzt ist, als in den herrschaftlichen. Das Futter hat keinen Einfluß auf die Qualität der Milch, was — abgesehen von den Resultaten wissenschaftlicher Versuche — aus der Gleichheit der Milch in herrschaftlichen und bäuerlichen Züchtereien zu folgern ist. Die monatlichen bezw. jahreszeitlichen Schwankungen im Fettgehalte der Milch finden in der Zeit des Kalbens ihre Erklärungen derartig, daß die Milch je näher zum Kalben, desto dünner, je weiter davon, desto fettreicher und (vor Trockenwerden), bei unmittelbar bevorstehender Abkalbung am fettreichsten ist. *A. Hasterlik.*

F. Reiß und **Chr. Busche:** Eine einjährige chemische Kontrolle der Viehhofsmilch. (Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1907, **17**, 181—183.) — Die auf den Vieh- und Schlachthöfen gewonnene Kuhmilch kann, ohne eine Übertragung von Krankheiten befürchten zu müssen, nicht im rohen Zustand verbraucht werden. Dies ist von verschiedenen Seiten übereinstimmend dargelegt. Um über die chemische Zusammensetzung derartiger Milch einige Anhaltspunkte zu gewinnen, haben Verff. 1906 die Kuhmilch des Friedrichsfelder Magerviehhofes (Berlin) an 228 Lieferungstagen auf Fett, spezifisches Gewicht und Trockensubstanz (berechnet) untersucht. Der schwankende Bestand an Vieh war die Ursache, daß täglich mehr oder weniger (1 bis 8 Kannen zu 20 l) zuweilen überhaupt keine Milch geliefert wurde. Das spezifische Gewicht bewegte sich von 1,0346 bis 1,0312; einmal kam der Wert 1,0283 vor. Für Fett wurden die Zahlen 4,25 % bis 1,20 % und für Trockensubstanz (berechnet) 13,24 % bis 10,05 % gefunden. Die Mindestfettgrenze für Marktmilch von 2,70 % wurde an 63 Tagen nicht erreicht. Der Fettgehalt dieser letzteren Proben betrug 2,62 % bis 1,20 %, im Durchschnitt 2,33 %. Abgesehen von der Gefahr, welche mit dem Genuß der Viehhofsmilch im nicht erhitzten Zustande verknüpft ist, muß Milch derartiger Herkunft auch infolge der schwankenden Zusammensetzung als unzuverlässig angesehen werden. Die Strapazen der Reise, das Aus- und Einladen des Viehes, beeinflussen den Gehalt der Milch ungünstig. *P. Buttenberg.*

J. Weber: Über den Fäkalstoff- und Bakteriengehalt der Milch. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1035—1036.) — Nach dem schweizerischen Lebensmittelbuch soll Handelsmilch bei längerem, ruhigem Stehen weder Schmutz noch Gerinnsel absetzen. Quantitative Bestimmungen über den Schmutzgehalt der Milch sind bis jetzt in der Schweiz in größerem Umfange nicht durchgeführt. Bei den quantitativen Milchschmutzuntersuchungen ist zu beachten, daß Kuhkot im Mittel nur 16 % Trockensubstanz enthält. Von der letzteren sind noch weitere 6 % in Wasser löslich, sodaß nur 10 % des ursprünglichen Kuhkotes zur Wägung gelangen. Der Kuhkot ist der Träger vieler Bakterien. Nach den bisherigen Ansichten ist reinlich gewonnene Milch mindestens ebenso keimreich wie unfiltriertes Flußwasser. Von den Milchbakterien sind allerdings die meisten unschädlich. Vom schweizerischen Milchvieh sollen etwa 30 % tuberkulös sein. Bei der allgemein üblichen Gewinnung des Rahmes und der Butter kann Tafelbutter pathogene Keime enthalten. Zur Gewinnung einer schmutzfreien und bakterienarmen Milch ist die aseptische Milchgewinnung zu empfehlen. In den verschiedenen Kantonen sollen quantitative Bestimmungen des Milchschmutzes ausgeführt werden. Schnell und einfach läßt sich der Schmutz nach Weller (Z. 1905, **10**, 591—596) bestimmen. Die schweizerischen Lebensmittelchemiker wollen unter Mitwirkung der Hygieniker, Tierärzte, Landwirte und Molkereitechniker die Einführung und Verbreitung einer möglichst reinlichen Milchgewinnung anstreben. *P. Buttenberg.*

Alexander Hippius: Biologisches zur Milchpasteurisierung. (Milchw. Zentralbl. 1906, **2**, 342.) — Verf. empfiehlt die Pasteurisierung bei 60—65° während 1/2 Stunde. Die biologischen Eigenschaften der Milch werden durch diese Behandlung nicht verändert. Die bakterizide Wirkung nimmt etwas ab und dauert nur noch 1—2 Stunden, während sie in der rohen 6—7 Stunden anhält. Die Oxydase der Milch bleibt unverändert; sie wird bei 76° zerstört. Die Lipase bleibt bis 62° unverändert, bei 63° wird sie geschwächt, bei 64° zerstört. Die proteolytischen Enzyme bewahren ihre Wirksamkeit in saurer und alkalischer Lösung. Laktoserum erhielt Verf. sowohl mit roher, wie gekochter und 1 Stunde auf 120° erhitzter Milch. Ebenso wirkt Laktoserum fällend auf solche Milch. *A. Spieckermann.*

H. George Pethybridge: Die Ursachen des Auftreibens von Blechdosen durch kondensierte Milch. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1906, **2**, 285.) — Verf. fand in aufgetriebenen Blechdosen mit kondensierter Milch Torula-Hefen, die gesättigte Rohrzuckerlösungen vergoren. Da Sterilisieren der Milch nicht angeht, so ist diesem Fehler nur durch Verarbeitung sehr reiner Milch entgegenzutreten.

A. Spieckermann.

C. J. Koning: Chemische und biologische Untersuchungen. (Pharmac. Weekbl. 1906, **43**, 1004—1012.) — Verf. untersuchte ein Milchpulver, das seit kurzer Zeit in den Handel gebracht wird und in vielen Hinsichten anderen derartigen Produkten vorzuziehen sein sollte. Es war angeblich in der Weise dargestellt, daß man Milch in dünner Schicht über bis 100° C erhitzte Walzen fließen ließ. Beim Lösen von 30 g in 250 ccm Wasser entstand eine milchartige Emulsion von amphoterer Reaktion und folgender Zusammensetzung: Fett 2,6 %, Trockensubstanz 10,296 %, Laktose 4,10 %, Gesamteiweiß 2,9 %, Asche 0,606 %, Spez. Gew. bei 15°: 1,0280, Spez. Gew. der Molken bei 15° 1,0268, Refraktion derselben (17,5°) 1,3427. Katalase, Diastase und Reduktase konnten nicht nachgewiesen werden. Die Peroxydasereaktion war nach 2 Minuten hellgrau, nach 8 Minuten dunkel-graublau. Die Bakterienzahl in 1 g Milchpulver war 13000; Zahl der Bakterienarten 2. Bacterium coli konnte nach Ringeling nicht aufgefunden werden. Verf. schließt aus diesen Ergebnissen, daß das Pulver höheren Anforderungen entspricht als die durch Eindampfen im Vakuum bei niedriger Temperatur hergestellten ähnlichen Produkte. In zwei Proben sog. zuckerfreier Milch fand Verf. 0,590 bezw. 0,405 % Laktose. Der Zuckergehalt war also wohl gering, aber doch zu hoch, um die Bezeichnung „zuckerfrei“ zu rechtfertigen. — Verf. fand, daß das im Sommer auf der Straße käufliche Rahm-, Frucht- und Vanilleeis aus einem Gemisch von verdünnter Milch, Stärkekleister und Zucker (vielleicht mit Saccharin) bestand, welches in einer Kältemischung zum Gefrieren gebracht war. — In pasteurisierter Milch, welche die Storch'sche Reaktion nicht zeigte, fand Verf. Coli-Arten. Es stellte sich heraus, daß gut pasteurisierte Milch in Flaschen eingefüllt wurde, welche nur mit kaltem Wasser gereinigt waren. Verf. betont die Notwendigkeit, auch bei negativen Enzym-Reaktionen in pasteurisierter Milch eine Untersuchung auf Bact. coli vorzunehmen.

J. J. van Eck.

E. Seligmann: Über den Nachweis stattgehabter Erhitzung von Milch. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1540—1546.) — Verf. hat sich mit dem Studium der enzymatischen Reaktionen der Milch befaßt und dieselben praktisch zur Beurteilung der Milch verwertet. Vorangegangene Erhitzung der Milch nachzuweisen, stehen verschiedene Wege zur Verfügung. Vierstundenlanges Erhitzen auf 70° nimmt der Milch noch nicht die Fähigkeit, Guajaktinktur zu bläuen. Ist die Milch 10 Minuten auf 72° oder eine Minute auf 75° erwärmt, so verzögert sich der Eintritt der Blaufärbung. Beim negativen Ausfall der Guajakreaktion ist die Milch mindestens auf 75° erhitzt, die Verzögerung der Blaufärbung macht eine Erhitzung auf 72 bis 75° wahrscheinlich. Ist Milch über die Koagulationstemperatur des Laktalbumins

erhitzt, so ist das letztere nach dem Entfernen des Caseins im Filtrat nicht nachzuweisen. Zur Ausführung dieser Probe werden 0,5 ccm Milch mit 25 ccm Wasser verdünnt und mit einem Tropfen 25%-iger Essigsäure versetzt. Das vollständig klare Filtrat zeigt beim Erhitzen durch Trübung Albumin an. Laktalbumin findet sich nicht mehr gelöst, wenn Milch drei Stunden auf 75°, 5 Minuten auf 85° und 1 Minute auf 86° erhitzt ist. Man kann sagen, Milch, die noch Laktalbumin gelöst enthält, ist nicht über 85° erwärmt. Durch Erhitzen verliert Milch die Fähigkeit Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser zu spalten. 25 ccm Milch wurden im sterilen, graduierten Gärröhrchen mit 0,5 Perhydrol Merck versetzt; nach einstündigem Bebrüten bei 37° wird der angesammelte Sauerstoff abgelesen. Kein meßbarer Sauerstoff wird gebildet, wenn die Milch eine Stunde auf 62°, 30 Minuten auf 66° und 1 Minute auf 68° erhitzt ist. Sterilisierte Milch erhält jedoch nach Einimpfen von roher wieder die Fähigkeit Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. Die Prüfung der katalytischen Kraft gestattet nachträgliche Verunreinigung festzustellen. Die reduzierenden Eigenschaften der Milch lassen sich mit Hilfe von formalinhaltiger Methylenblaulösung (Schardinger) oder mit schwach alkoholischer Methylenblaulösung (Smidt's Verfahren) ermitteln. (Technik der Ausführung vergl. **Z.** 1906, **11**, **380.**) — Nach Verf. sind beide letztgenannten Reaktionen im Gegensatz zu Smidt bakteriellen Ursprunges. Allgemeingültige, genau abgegrenzte Vernichtungstemperaturen lassen sich nicht aufstellen. Je nach der Herkunft der Milch treten Schwankungen ein. Hitzegrade von 60—70°, besonders bei längerer Einwirkung, machen sich schädigend bemerkbar. Auch die reduzierenden Eigenschaften können durch Bakterienwucherung in der pasteurisierten Milch wieder auftreten. Nimmt man die aufgezählten Prüfungsarten nebeneinander vor, so ist man in der Lage, außer dem Erhitzungsgrade die Frische, die Zweckmäßigkeit der Aufbewahrung und eine etwaige nachträgliche Verunreinigung zu beurteilen. Verf. ist bei der praktischen Verwertung der biologischen Methoden teilweise zu entsprechenden Ergebnissen wie P. Buttenberg (**Z.** 1906, **11**, 377—385) und wie P. Th. Müller (**Z.** 1907, **14**, 361) gelangt.

P. Buttenberg.

C. J. Koning: Die Storch'sche Reaktion. (Vorläufige Mitteilung.) (Pharmac. Weekbl. 1906, **43**, 741—743.) — Als Temperaturgrenze für die Storch'sche Reaktion wurde vom Verf. schon früher 74° C angenommen. Dagegen fanden de Jong und de Graaf (Tydschr. v. veearkenyk. 1906, No. 9), daß Milch, welche innerhalb 5 Minuten bis 81° oder sehr rasch bis 85° C erhitzt wurde, die Reaktion nach 25 Minuten zeigte. Es gelang ihm auf diese Weise, die Milch bis 80° C zu erhitzen und doch die Storch'sche Reaktion innerhalb 1/2 Minute auftreten zu lassen. Nach diesen Untersuchungen würde also die Temperaturgrenze für die Storch'sche Reaktion viel höher liegen als vom Verf. angegeben wurde. Jedoch wird in der Praxis die Pasteurisierung derartig ausgeführt, daß eine so schnelle Erhitzung wohl niemals stattfindet. Allgemein wird die Temperatur mehr oder weniger langsam bis etwa 70° gebracht und dann während 1/2 bis 3/4 Stunden konstant gehalten. In derartig bearbeiteter Milch wird die Storch'sche Reaktion meist negativ oder ganz schwach ausfallen. Bezüglich der Ansicht Babcock's, daß das Vermögen der Milch, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, im Zusammenhang stehe mit der Storch'schen Reaktion, bemerkt Verf., daß, wenn Milch 30 Minuten lang auf 65° C erwärmt wird, die Storch'sche Reaktion positiv ausfällt, während die Eigenschaft der Milch, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, verloren gegangen ist.

J. J. van Eck.

J. Adorjan: Ein neuer Apparat zur raschen und sicheren Bestimmung des Fettgehaltes der Milch. (Zeitschr. landw. Versuchswesen Österreich 1906, **9**, 1063—1066.) — Der Apparat ist eine Abänderung der Gottlieb'schen Röhre. Am unteren Ende der Röhre ist ein Hahn angebracht, durch

welchen das Serum und zur Nachspülung der Hahnbohrung und des Hahnzapfens auch etwas Fettlösung abgelassen wird. Die in der Röhre zurückgebliebene Fettlösung wird nach Messung ihres Volumens durch denselben Hahn abgelassen und der Apparat mit Äther nachgespült, Ferner hat Verf. dem Glasstöpsel der Gottlieb'schen Röhre die Form eines 10 ccm fassenden Gefäßchens gegeben, in dem die Milch abgewogen werden soll. *H. Grosse-Bohle.*

Utz: Über die Verwendbarkeit von Labessenz bei der refraktometrischen Milchuntersuchung. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 844—845.) — Die refraktometrische Milchuntersuchung besitzt nur dann einen allgemeinen Wert, wenn eine Einigung über die Gewinnung des Serums erzielt wird. Um Milch für den genannten Zweck schnell zum Gerinnen zu bringen, hat man bis jetzt Essigsäure verwendet; letztere durch Labessenz zu ersetzen, bezwecken die Versuche des Verf.'s. Gearbeitet wurde mit einer Labessenz die im Eintauchrefraktometer 79,52 Skalenteile zeigte. Bei den Versuchen sind zu je 50 ccm Milch 0,2 Labessenz zugefügt. Geringe Mengen der Essenz üben keinen Einfluß auf die Refraktion des Serums aus. Durch Zusatz von Labessenz gewonnenes Serum besitzt eine etwas höhere Refraktion als das Serum der freiwillig geronnenen Milch. Dieser Unterschied kann einen Skalenteil im Eintauchrefraktometer betragen. Abgesehen von besonderen Fällen soll zur refraktometrischen Untersuchung nur das Serum der freiwillig geronnenen Milch herangezogen werden. *P. Buttenberg.*

T. Katajama: Eine kondensierte vegetabilische Milch. (Bull. Coll. Agr. Tokyo 1906, **7**, 113—115; Chem. Zentrbl. 1906, II, 540.) — Durch Auskochen von gemahlenen, in Wasser eingeweichten Sojabohnen erhält man eine kuhmilchähnliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung: 92,53 % Wasser, 3,02 % Protein, 2,13 % Fett, 0,03 % Rohfaser, 1,88 % stickstofffreie Extraktstoffe und 0,41 % Asche. Diese Sojamilch läßt sich durch Kondensieren haltbar machen und als Nährmittel verwenden; dieselbe vermag bei der Kinderernährung die Kuh- oder Muttermilch nicht zu ersetzen. In kondensierter Milch kann Sojabohnenauszug folgendermaßen nachgewiesen werden: Natriumkarbonatzusatz zeigt durch Gelbfärbung Sojamilch an. Wird die verdächtige, mit der doppelten Menge Wasser verdünnte Milch nach Zusatz von wenig Schwefelsäure destilliert, so macht sich der eigenartige Geruch der rohen Bohnen bemerkbar. Fällt man das Casein der Milch mit Lab und fügt zum Filtrat wenig Calciumnitrat, so schlägt sich das Sojaglobulin (Glycinin) nieder. *P. Buttenberg.*

T. Katajama: Über die Bereitung eines vegetabilischen Käses aus dem Protein der Sojabohne. (Bull. Coll. Agr. Tokyo 1906, **7**, 117—119 Chem. Zentrbl. 1906, II, 540.) — Das in der Sojamilch enthaltene Globulin der Sojabohne (Glycinin), welches bereits von Osborne und Campbell untersucht ist, gibt mit Kalk- und Magnesiumsalzen ausgefällt ein dem Casein ähnliches Nahrungsmittel, das Tōfu genannt wird. Läßt man das Produkt mit wenig Schweizerkäse, Salz und Milchzucker vermischt reifen, so erhält man einen schwach graugefärbten, angenehm schmeckenden Käse, der den Geruch der Sojabohne nicht mehr besitzt. *P. Buttenberg.*

Brosio: Kritische Beiträge zum neuen „Milchgesetz“. (Milch-Ztg. 1906, **35**, 577—579.)

Hittcher: Untersuchung der Milch der Kuhherde der Königl. Domäne Kleinhof-Tapiau im Jahre 1904/05. (Molkerei-Ztg. 1906, **16**, 471—474.)

Hittcher: Die Überwachung der Butterausbeute und eine neue Formel für deren Kontrolle. (Molkerei-Ztg. 1906, **16**, 497 und 507—508.)

B. Bøggild: Milch für Säuglinge. (Maelkeritidende 1906, **19**, 399—406; Milchwirtschaftl. Zentrbl. 1906, **2**, 420—424.)

Plehn: Das Milchpulver. (Milch-Ztg. 1906, **35**, 433—434.)

M. A. Monvoisin: Über die Zusammensetzung tuberkulöser Milch. (Rev. Génér. du Lait 1906, 5, 457—463 und 492—498.)

Gesetzlich geschützter Milchsäurebestimmungsapparat nach Reitz-Mollenkopf. (Milch-Ztg. 1906, 35, 541—542.)

Wendler: Beitrag zur Kenntnis von Dr. N. Gerber's Original-Apparates. (Milch-Ztg. 1906, 35, 397—401.)

Patente.

Paul Funke und Co. in Berlin: Verfahren zur volumetrischen Milchfettbestimmung durch alkalische Lösungen. D.R.P. 181051 vom 16. September 1904. (Patentbl. 1907, 28, 921.) — Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur volumetrischen Milchfettbestimmung unter Verwendung von alkalischen Lösungen. Bei den bekannten Verfahren dieser Art findet eine Zersetzung der organischen Bestandteile der Milch statt, die durch Bräunung des Milchzuckers störend wirkt. Dies wird gemäß vorliegender Erfindung durch einen Zusatz von Borsäure verhindert, die nicht in solchen Mengen zugesetzt zu werden braucht, daß sie die alkalische Wirkung der Lösung aufhebt. Zur Ausführung der Untersuchung dient zweckmäßig ein einseitig offener Glasapparat, der an beiden Seiten mit Birnen versehen ist, während der dazwischenliegende Teil eine Skala zum Ablesen der Fettprozente trägt. Die Milch, die mit Borsäure versetzte alkalische Lösung sowie der zur besseren Abscheidung des Fettes erforderliche Alkohol werden durch den graduierten Teil des Apparates in den abgeschlossenen Teil, in dem das Schütteln und Erwärmen der Flüssigkeiten vorgenommen wird, einpipettiert. Nach der Abscheidung wird der Apparat herumgedreht, wodurch die Flüssigkeit in den verschließbaren Teil fließt. Durch Eindrücken des Stopfens wird dann die spezifisch leichtere, oben aufschwimmende Fettschicht zur Ablesung in die Skala gedrückt.

Dr. Rudolf Emmerich in München: Verfahren zur Verbesserung der Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit von sterilisierter Milch. D.R.P. 181918 vom 8. März 1905. (Patentbl. 1907, 28, 1123.) — Durch alle Methoden der Milchsterilisierung, welche die vollständige Abtötung der Pilz- und Bakterienkeime durch Hitze erzielen, werden auch die in der Milch enthaltenen Enzyme, welche eine wichtige Rolle bei der Milchverdauung spielen, z. B. Katalase, Oxydase u.s.w., vernichtet. Um nun eine Milch zu erhalten, in welcher alle Keime abgetötet und die Enzyme erhalten sind, ohne daß ein Zusatz eines Fremdkörpers erfolgt, wird nach der vorliegenden Erfindung die Milch in bekannter Weise durch Erhitzen sterilisiert und dann, vorteilhaft kurz vor der Verwendung der Milch, ein Ersatz der zerstörten Enzyme durch Zusatz einer keimfreien Lösung der Enzyme zu der sterilisierten Milch vorgenommen.

James Robinson Hatmaker in Paris: Verfahren zur Herstellung emulgierbarer Trockenmilch. D.R.P. 183974 vom 28. Januar 1905. (Patentbl. 1907, 28, 1611.) — Zweck der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung einer Trockenmilch, die in Wasser so vollständig emulgierbar ist, daß sie durch Wasserzusatz für alle praktischen Zwecke vollkommen die Eigenschaften der natürlichen Milch wieder erlangt. Es ist bekannt, daß die Trockenmilch, welche erhalten wird, indem man gewöhnliche flüssige Milch eindampft, in Wasser so schlecht emulgierbar ist, daß die Flüssigkeit, die daraus durch Zusatz von Wasser erhalten wird, nach sehr kurzer Zeit einen starken Bodensatz von Milchbestandteilen bildet. Dieser Übelstand wird nun dadurch vermieden, daß man die Acidität der natürlichen Milch kurz vor dem Eindampfen durch partielle Neutralisation auf einen bestimmten, wohl definierbaren Grad herabsetzt, der wesentlich tiefer liegt als die Acidität, welche die Milch zeigt, wenn sie von der Kuh gewonnen wird. Die Abstumpfung der in der Milch enthaltenen Säure kann in beliebiger Weise vorgenommen werden, also z. B. durch einen Zusatz der erforderlichen Menge von Natriumbicarbonat oder irgend einem anderen unschädlichen Neutralisationsmittel.

Universal Milk Powder Company, Limited in London: Verfahren zur Herstellung von Trockenmilchpräparaten. D.R.P. 183319 vom 13. November 1903. (Patentblatt 1907, 28, 1250.) — Die nach den bisher bekannten Methoden hergestellte Trockenmilch entläßt beim Wiederauflösen das Fett aus der Emulsion, in der es bei der natürlichen Milch vorhanden ist, sodaß sich beispielsweise beim Mischen der Trockenmilch mit warmem Wasser das Fett in kürzester Zeit als geschmolzene Schicht auf der Oberfläche ausscheidet. Es wurde nun gefunden, daß diesem Übelstande abgeholfen werden kann, wenn die einzudampfende Milch bezw. der Rahm derselben der sogen. Homogenisation unterworfen wird. Unter Homogenisation oder Fixierung versteht man eine Operation, durch welche der Durchmesser der Milchfetttröpfchen, welcher im normalen Zustande um 0,01 mm liegt, durch Zertrümmerung der Fetttröpfchen derart verkleinert wird, daß er etwa 0,0008 mm beträgt. Es sind in neuerer Zeit verschiedene Apparate konstruiert worden, welche diese Zertrümmerung der Fetttröpfchen auf mechanischem Wege bewirken. Das Verfahren besteht demgemäß darin, daß die frische Milch entweder im

ganzen oder nur im Rahm homogenisiert wird und die so gewonnene, das Fett im homogenisierten Zustande enthaltende Milch dann nach bekannten Methoden zur Trockne gebracht wird. Durch Wiederauflösen eines solchen Pulvers wird eine Flüssigkeit erhalten, welche durchaus gleiche Eigenschaften wie die Milch hat.

R. Rube & Co. in Weende bei Göttingen: Verfahren zum Aufbewahren von Käse mittels Einwickelns in Papier. D.R.P. 184181 vom 5. März 1905. (Patentbl. 1907, 28, 1611.) — Zum Aufbewahren von Käse ist es bekannt, denselben sowohl in sogenanntes Wachs- oder Paraffinpapier, d. i. ein durch Tränken mit Wachs oder Paraffin luft- und wasserdicht gemachtes gewöhnliches Papier, als auch in echtes vegetabilisches Pergamentpapier allein einzuwickeln. Bei der Verpackung von Weichkäse aber hat sich weder das eine noch das andere Papier als genügend widerstandsfähig gegen die Einwirkungen der im Weichkäse enthaltenen scharfen Bestandteile erwiesen. Am besten hat sich noch echtes vegetabilisches Pergamentpapier bewährt, welches aber dennoch in längstens vier Wochen vollständig verschimmelt, sich auflöst und seinen Zweck nicht mehr erfüllt. Um aber den Weichkäse vollständig ausreifen zu lassen, ist es erforderlich, denselben, je nach der Käsesorte, 6—8 Wochen und sogar darüber hinaus eingewickelt zu lassen. Dies wird nach vorliegender Erfindung dadurch ermöglicht, daß man das echte vegetabilische Pergamentpapier mit Paraffin, Ceresin, Stearin, Wachs oder ölhaltigen Stoffen durchtränkt oder überzieht. *A. Oelker.*

Gärungserscheinungen.

F. Ehrlich: Die chemischen Vorgänge bei der Hefengärung. (Biochem. Zeitschr. 1906, 2, 52—80.) — Verf. behandelt zunächst kurz die ältere Geschichte der Entwickelung unserer Erkenntnis der Gärungsvorgänge nach der biologischen und chemischen Seite und geht dann auf die Entdeckung der Zymase durch E. Buchner und den Umschwung in den bis dahin gültigen Anschauungen über. Einen weiteren Ausbau erhielt die Buchner'sche Lehre dadurch, daß es nach ähnlichen Methoden gelang, auch aus anderen Hefen und Pilzen zymasehaltige Stoffe auszuziehen, und daß auch bei der intramolekularen Atmung der Pflanze und bei ähnlichen Prozessen im Tierkörper, bei welchen Kohlenhydrate zersetzt werden, zymaseähnliche Enzyme die Hauptrolle spielen. War somit die Bedeutung der Zymase für die alkoholische Gärung des Zuckers außer jeden Zweifel gestellt, so zeigt doch dieses Gärungsenzym im Vergleich zu den bisher bekannten Enzymen so große Unterschiede, daß es sich unter keine Gattung derselben ohne weiteres einreihen ließ, und es entstand namentlich die Frage, wie chemisch im einzelnen durch seine Vermittelung der Abbau des Zuckers zu Alkohol und Kohlensäure zu erklären ist. Buchner und Meisenheimer suchten eine Klärung dieser Frage herbeizuführen, indem sie nach den Zwischenprodukten der Zucker-Alkohol-Gärung forschten. Es zeigte sich, daß dabei immer inaktive Milchsäure auftritt und daß zugesetzte Milchsäure in manchen Versuchen während der Gärung direkt verschwand. Buchner folgert daraus, daß Milchsäure ein normales Zwischenprodukt darstellt und nimmt an, daß zunächst unter Wasseranlagerung und Abspaltung in anderer Richtung Hydroxylwanderung von den endständigen Kohlenstoffatomen gegen die mittleren erfolge analog der Baeyer'schen Hypothese der Akkumulation des Sauerstoffes und daß dann Sprengung der Kohlenstoffkette da, wo die Anhäufung des Sauerstoffes stattgefunden hat, erfolge. Infolge dieser intramolekularen Oxydation mußte sich zuerst ein Zwischenprodukt, die Dioxy-γ-ketonsäure, bilden, das unter Aufnahme eines Moleküles Wasser in zwei Moleküle Milchsäure zerfällt, die ihrerseits wieder durch Wasseranlagerung in je zwei Moleküle Äthylalkohol und Kohlensäure übergehen. Neuerdings schließen sich Buchner und Meisenheimer der schon von Wolf und Nef geäußerten Ansicht an, daß Methylglyoxal als das erste Umwandlungsprodukt der Glykose bei der Gärung zu betrachten sei. Buchner nimmt außerdem an, daß die totale Vergärung des Zuckers durch zwei Enzyme erfolge, durch die Zymase, die den Zucker in Milchsäure spaltet, und durch die Laktacidase, die Milchsäure in Alkohol und Kohlensäure zerlegt. Auch die Bildung von Essigsäure konnte Buchner für die zellfreie Gärung als charakteristisch erweisen; er vermutet, daß es

sich auch hier um die Wirkung eines besonderen Enzyms, der Glykacetase, handelt. Das Glycerin und die Bernsteinsäure sind nicht als normale Zerfallprodukte des Zuckers, sondern als Stoffwechselprodukte der Hefe anzusehen. — Verf. behandelt sodann die chemische Zusammensetzung der Hefe, deren genaue Kenntnis erst seit Einführung der Reinzuchtmethoden in den Großbetrieb ermöglicht war. Der Gehalt der Hefe an Enzymen hängt sehr wesentlich von der betreffenden Rasse ab. Bei der Autolyse der Hefe ist die Endotryptase wirksam; sie wirkt nur bei sauerer Reaktion der Flüssigkeit ähnlich wie Pepsin; sie spaltet aber im Gegensatz zu diesem Enzym Eiweißkörper nicht nur bis zu den Peptonen, sondern vollständig bis zu den Aminosäuren, also mit gleichem Erfolg wie das Trypsin, das seinerseits die Spaltung nur bei alkalischer Reaktion vollziehen kann. Der Auf- und Abbau des Hefeneiweißes bietet schließlich auch die Erklärung für die Entstehung einer Reihe wichtiger Nebenprodukte der Hefengärung im großen, die im wesentlichen aus höheren Alkoholen und Säuren der Fettreihe bestehen, der sogen. Fuselöle. Verf. bespricht die verschiedenen Anschauungen, welche früher über die Entstehung des Fuselöles herrschten und geht dann zum Schluß auf seine eigenen Untersuchungen über, nach welchen die Aminosäuren die Quelle der Fuselöle sind. Es läßt sich aus reinem Leucin, Zucker und Hefe Alkohol mit einem Gehalt bis zu 3 % Amylalkohol herstellen. Verf. diskutiert die verschiedenen Möglichkeiten, welche bei der Entstehung der höheren Alkohole aus den Aminosäuren in Betracht gezogen werden können. Er hält es für sehr wahrscheinlich, daß die aus den Aminosäuren entstandenen Oxysäuren in Aldehyd und Ameisensäure gespalten werden und daß auf diese Weise die stete Bildung dieser beiden Gärungsprodukte zu erklären ist. Diese Aldehyde können dann leicht durch Reduktasen der Hefe in den entsprechenden Alkohol und durch Oxydasen in die Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt übergehen. Damit wäre auch eine einfache Erklärung des Auftretens von Fettsäuren bei der normalen Gärung gegeben. Außerdem erscheint es möglich, daß infolge einer intramolekularen Oxydation und Reduktion sich aus der Oxysäure direkt der um ein C-Atom ärmere Alkohol bilden kann. Schließlich können alle besprochenen Reaktionen nebeneinander verlaufen. Für die in den Gärungsmaischen und als Spaltungsprodukte der Hefe vielfach beobachteten Aminodicarbonsäuren läßt sich ein ähnlicher Abbau zu Alkoholen annehmen. — Die Reaktion der Fuselölbildung ist aufs engste mit dem Eiweißaufbau der Hefe verknüpft und von diesem unzertrennbar; sie läßt die Entstehung des Fuselöles bei der Vergärung von reinem Zucker und reiner Hefe verstehen. — Die Vergärung des Leucins zu Amylalkohol stellt einen neuen sehr eigenartigen Abbau der Aminosäuren dar.

H. Will.

W. Henneberg: Einfluß von zwölf Säurearten, von Alkohol, Formaldehyd und Natronlauge auf infizierte Brennerei- und Preßhefe (Waschen und Reinigungsgärung der Brennerei- und Preßhefe). (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 527—530, 546—549, 568—571, 580—584 und 597—602.) — Die Veranlassung zu den mitgeteilten Untersuchungen gaben die zahlreichen Anfragen aus der Praxis, wie die Betriebshefen am besten zu reinigen seien, und besonders die Tatsache, daß in unseren heutigen Brennereien und Hefefabriken Bakterieninfektionen noch außerordentlich häufig Störungen hervorzurufen vermögen. In der Hefefabrik sind beiweitem die häufigsten Schädlinge die „wilden Milchsäurebakterien". Die Preßhefe ist ferner sehr häufig mit Oidium lactis, der Kahmhefe und dem Pinselschimmel, seltener mit Essigbakterien und ganz selten mit Buttersäurepilzen infiziert. Für die Hefefabrik sind die größten Schädlinge die wilden Milchsäurebakterien und die Essigbakterien. Schädlich für die Brennerei sind nur die wilden Milchsäurebakterien. Zum Waschen der infizierten Hefe sind nur diejenigen Stoffe geeignet, die für die Bakterien beträchtlich giftiger sind als für die Hefe. Am meisten geeignet ist Schwefelsäure, dann Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure. Mäßig gut geeignet sind Milch-

säure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure. Ungeeignet dagegen sind Flußsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Formaldehyd, Natronlauge und Alkohol. Für die Reinigungsgärung sind geeignet: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure; mäßig geeignet: Phosphorsäure; ungeeignet: Flußsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Formaldehyd, Natronlauge und Alkohol. Diese Angaben beziehen sich zunächst nur auf die untersuchten Verhältnisse. An Gift gewöhnte Hefen wurden nicht untersucht. *H. Will.*

N. Hjelte Claussen: Vorkommen von Brettanomyces in amerikanischen Lagerbieren. (American Brewers Review 1905, **19**, 525.) — Soweit die Erfahrungen reichen, wird mit dem Brettanomyces nur bei obergärigen und vollständig vergorenen Bieren ein reiner und harmonischer Geschmack erreicht. Für jede Art von Hauptgärung ist daher der Pilz völlig unbrauchbar. H. Schiönning hat aus dänischem Biere den Brettanomyces ebenfalls isoliert. Die Biere mußten jedoch erst einer den Eigenschaften des Pilzes angemessenen Behandlung unterworfen werden, damit sich dieser bedeutend vermehrte. Verf. hat Brettanomyces auch in amerikanischen Lagerbieren gefunden und gehört sein Vorkommen in Lagerbieren überhaupt nicht zu den Seltenheiten. — Da Brettanomyces in sehr verschiedenen Bieren mitunter vorkommt, ist wahrscheinlich eine spärliche, aber einigermaßen andauernde Infektionsquelle in der Natur vorhanden, von welcher aus eine von der Jahreszeit und lokalen Verhältnissen abhängige, kleine Anzahl von Keimen in die Brauerei eingeführt, aber in der Vermehrung hintangehalten oder unterdrückt wird. (I. Stadium). Findet jedoch der betreffende Organismus ausnahmsweise günstige Bedingungen, so beginnt er unter kräftiger Vermehrung seine spezifische Tätigkeit. Die Verhältnisse in der Brauerei ermöglichen das Entstehen akuter Fälle der eigentlichen Krankheit (II. Stadium). Sind die Verhältnisse in der Brauerei öfters oder gar fortwährend günstig für die Vermehrung, so geht das II. in das III. Stadium über. Der Organismus vermehrt sich massenhaft, und es bilden sich neue Herde, die frisches Infektionsmaterial im kräftigsten Zustande stets verbreiten, unabhängig von allen äußeren Verhältnissen. Die Krankheit ist jetzt chronisch geworden. Der Brettanomyces in den englischen Brauereien bietet ein typisches Beispiel einer solchen Infektion im III. Stadium dar. *H. Will.*

N. Hjelte Claussen: Über einen eigenartigen Bodensatz in pasteurisiertem Bier (American Brewers Review 1905, **19**, 578.) — Verf. erhielt ein pasteurisiertes Bier, welches einen Bodensatz von verhältnismäßig großen, lockeren Flocken enthielt. Diese waren mehr oder weniger dunkelgefärbt und verteilten sich beim Schütteln leicht in der Flüssigkeit. Nach der mikroskopischen Untersuchung bestand der Bodensatz aus einer unorganisierten Masse, in welcher Krystalle, Korkzellen und allerlei unbestimmbare Partikelchen nebst ziemlich zahlreichen Bakterien eingebettet waren. Außerdem wurden noch Diatomeen und grüne Algen in den Flocken gefunden, welche es ermöglichten, bestimmte Folgerungen zu ziehen. Die Brauerei benutzte zum Einweichen der Flaschen eine mittels Seewassers (Lake Michigan) hergestellte Lauge. Die Flaschen wurden nachher mit Seewasser und dann mit filtriertem Wasser gespült. Im Seewasser konnten nun genau die gleichen Arten wie in den Flaschen nachgewiesen werden. Unter den Bakterien zeichnete sich ein Stäbchen aus, das einen sehr voluminösen Schleim bildete und sich zuweilen so stark entwickelte, daß aufgestellte Wasserproben eine fast ölige Konsistenz annahmen. Wenn eine Flasche mit diesem Wasser ausgespült, dann mit Bier gefüllt und pasteurisiert wurde, bildeten sich ganz ähnliche Flocken, wie sie in den ursprünglich untersuchten Flaschen vorhanden waren. Das gleiche war der Fall, wenn 1 ccm des Wassers dem Bier in der Flasche vor dem Pasteurisieren direkt zugesetzt wurde. Je mehr Bakterienschleim in den Wasserproben vorhanden war, desto deutlicher kam die Flockenbildung im pasteurisierten Bier zum Vorschein. *H. Will.*

N. Hjelte Claussen: Anläßlich der neuesten Sarcina-Arbeit berichtigende und ergänzende Bemerkungen. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **23**, 339—342.) — Verf. macht einige Bemerkungen zu den Ausführungen von Bettges und Heller (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 69). Diese beiden Forscher haben die Methode von Claussen zum Nachweis sehr kleiner Mengen von Pediococcus in Hefe für ihre Betriebshefe und ihren Pediococcus vollständig ungeeignet gefunden, indem bei ihren Versuchen nicht die Hefe, sondern der Pediococcus durch die Behandlung mit Fluorammonium getötet wurde. Claussen hat seine Versuche teils mit Carlsberg-Unterhefe I teils mit zwei anderen nahestehenden Reinzuchten von Dortmunder-Hefe ausgeführt. Von 104 Versuchen mit letzterer Hefe haben drei wegen mangelhafter Verteilung der Hefe dasselbe Resultat wie das von Bettges und Heller erhaltene ergeben. In vielen Fällen sind in der Gelatine vereinzelte Hefekolonien zum Vorschein gekommen, in drei anderen Fällen nur je eine Hefekolonie und in 91 Fällen hat sich gar keine Hefe entwickelt. Die dabei benutzte Arbeitsweise war die folgende: Eine $^1/_2$ %-ige Lösung des sauren Fluorammoniums mit dem theoretischen Gehalt von ungesättigter Flußsäure wurde jedesmal frisch bereitet. In einem Hansen'schen Kasten wurden 2—3 g breiiger Hefe und 10 ccm der Lösung in gewöhnliche flambierte Schaugläser gebracht und mit flambierten Glasspateln wenigstens $^1/_2$ Minute möglichst kräftig gepeitscht. Nach genügendem Peitschen hat die Mischung eine milchweiße Farbe, und die Hefe setzt sich nicht mehr ab. Die negativen Ergebnisse der von Bettges und Heller mit einer Hefe desselben Ursprunges angestellten Versuche sind wahrscheinlich auf ungenügende Verteilung der Hefe oder abnorme Zusammensetzung des angewandten Salzes zurückzuführen. Wenn Bettges und Heller mittels der Methode von Claussen den gleichen Pediococcus aus Bier isolieren konnten, so liegt nur die Möglichkeit vor, daß der betreffende Organismus, wenn er wie in der Hefe von Bettges und Heller in der Kokkenform auftritt, weniger widerstandsfähig gegen Flußsäure ist, als wenn er im Bier die typische Pediokokkus-Form annimmt. Möglicherweise waren zwar in den Gelatineplatten Pediokokken in zahlreicher Menge zur Entwickelung gekommen, blieben jedoch infolge der gegenseitigen Beeinträchtigung so klein, daß sie übersehen wurden. Bettges und Heller haben nicht nur die Hefe nicht töten können, sondern es ist ihnen auch nicht geglückt, die Pediokokken in der Gelatine zur Entwickelung zu bringen. Sie sehen hierin ein Zeichen, daß ihr Pediococcus von der Lösung getötet wird und eine Widerlegung der Behauptung von Claussen, daß allen gewöhnlich vorkommenden Bier-Pediokokken dieselbe relative Widerstandsfähigkeit dem sauren Fluorammonium gegenüber beizulegen sei. Bettges und Heller haben jedoch den gleichen Pediococcus mittels der Methode von Claussen isolieren können. *H. Will.*

W. Bettges: Zur Sarcinafrage. (Erwiderung auf die berichtigenden und ergänzenden Bemerkungen.) (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 311.) — Da bei der Mitteilung von Claussen der Gedanke aufkommen muß, als sei bei der Nachprüfung der Claussen'schen Methode von seiten Bettges' und Hellers nicht einwandfrei gearbeitet worden, so bringt Bettges eine kurze Berichtigung. Absicht der Mitteilung der beiden Autoren war eine neue bezw. verbesserte Untersuchungsmethode auf Sarcinen zu beschreiben, prinzipielle Fragen dagegen nicht zu lösen. Auf die Arbeitsweise von Claussen wurde deshalb eingegangen, weil die wenig befriedigenden Ergebnisse Anregung zur Ausarbeitung der neuen Methode gegeben hatten. Claussen hat gelegentlich einer Erwiderung an Will und Braun (Zeitschr. ges. Brauerei 1904, **27**, 528) die Ergebnisse seiner Untersuchungen als ein fast unantastbares Dogma aufgestellt. Verf. teilt, wie Claussen irrtümlich annimmt, den strengen Standpunkt des letzteren in Beziehung auf den alkalisch reagierenden Nährboden nicht. Er hat ausdrücklich bemerkt, daß sein Pediococcus in der

Nährlösung bei Zusatz von geringen Mengen Ammoniak wächst. Die gleiche Beobachtung ist bei anderen Sarcina-Arten auch von Schönfeld bei Verwendung fester Nährböden gemacht worden. — Bei den Versuchen zum Nachweis einer geringen Infektion von Sarcina nach Claussen mit einer halbprozentigen Fluorammoniumlösung wurde genau nach den Angaben, welche Claussen gemacht hatte, vorgegangen. Eine halbe Minute lang gepeitscht, wie neuerdings angegeben, wurde die Mischung allerdings nicht, doch kann man wohl annehmen, daß dieser geringe Unterschied bei der Ausführung der Methode als ausschlaggebend nicht in Betracht kommt. Das zur Trennung angewandte saure Fluorammonium wurde eigens zu dem Zwecke bezogen. Die von Claussen für das Misslingen der Versuche von Bettges und Heller vermuteten Ursachen, wie anormale Zusammensetzung des sauren Fluorammoniums, zu stark infizierte Hefe und ungenügende Verteilung derselben lagen demnach nicht vor. Verf. muß daher daran festhalten, daß der in seiner Betriebshefe vorkommende Pediococcus durch eine 1 %-ige Lösung von saurem Fluorammonium getötet wurde, während die von Claussen isolierten Sarcina-Arten eine solche Behandlung aushielten, ohne ihr Leben einzubüßen. Eine 1 %-ige Lösung des Salzes mußte aber benutzt werden, da bei Verwendung einer 1/2 %-igen Lösung das Wachstum der Hefe nicht unterdrückt wurde, eine Bedingung, welche erfüllt sein mußte, um den Claussen'schen Nachweis ausführen zu können. *H. Will.*

H. Will: Über den Nachweis von Sarcina. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 577—582.) — Verf. hat die Methode von Bettges und Heller zum Nachweis von Sarcina nachgeprüft und kam dabei zu der Überzeugung, daß sie zu einer allgemeinen Anwendung geeignet ist. Der Nachweis ist nicht nur frühzeitiger, sondern auch sicherer als mit Hefenwasser zu erbringen. Einschlußpräparate sind der Einimpfung in Freudenreich-Kölbchen vorzuziehen. Ein geringer Aciditätsgrad der Nährlösung schadet der Entwickelung der Sarcina nicht, ebensowenig ein geringerer Grad von Alkalität. *H. Will.*

M. Rigaud: Über den Nachweis von Sarcina. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 599—601.) — Verf. hat auf Veranlassung des Ref. eine größere Anzahl von Jungbieren nach der sogenannten Forcierungsmethode auf Sarcina untersucht. Die hellen Biere waren infolge der stärkeren Hopfung meist frei von Sarcina, die dunklen dagegen fast alle mehr oder weniger infiziert. In 16 Fällen konnte in der Absatzhefe keine Sarcina gefunden werden, in dem forcierten Bier dagegen mühelos. Die Zeit, nach deren Verlauf Sarcina nachzuweisen war, liegt zwischen zwei und drei Wochen. Den Höhepunkt der Entwickelung erreicht die Sarcina in der 4. bis 5. Woche. Die Forcierung führte also zu brauchbaren Ergebnissen, für den raschen Nachweis genügt sie jedoch nicht. In dieser Beziehung wird sie weit von der Methode, welche Bettges und Heller vorgeschlagen haben, überholt. Immerhin wird sie zur Kontrolle Anwendung finden können. *H. Will.*

Die Anwendung getrockneter Agarplatten für den Infektionsnachweis von Luftsarcinen. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 603—604.) — Verf. schlägt zum Nachweis von Sarcina in der Luft Fleischsaftagar vor, welcher in Petrischalen mittels eines Bunsen-Brenners oder einer Spirituslampe getrocknet wird. Die präparierten Schalen stellt man an dem Orte, an welchem die Luft untersucht werden soll, eine Stunde offen auf, schließt sie nach Verlauf dieser Zeit und bringt sie in den Thermostaten. In zwei oder höchstens drei Tagen entwickeln sich die Sarcina-Kolonien; man sieht gelbe, rote oder rotbraune Punkte von der Größe eines Stecknadelkopfes. *H. Will.*

H. Will: Beiträge zur Kenntnis der Sproßpilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vor-

kommen. (Zeitschr. ges. Brauw. 1906, **29**, 241—243.) — Verf. hat im Jahre 1903 (Zeitschr. ges. Brauw. 1903, **26**, 265) über das Verhalten von 15 Sproßpilzen in Würze und Bier sowie gegenüber Bierhefe eine erste Mitteilung gemacht. In der vorliegenden zweiten Mitteilung werden einige Nachträge gebracht, welche sich ebenfalls noch auf Fragen der Praxis des Brauereibetriebes beziehen. Die meisten der Sproßpilze hatten sich bei den früher durchgeführten Versuchen während der Hauptgärung von untergäriger Bierhefe überhaupt nicht oder nur in sehr geringem Umfang vermehrt. Als Versuchshefen hatten früher die beiden bekannten, extreme Typen repräsentierenden Hefen Stamm 93 und 7 gedient. Später wurde noch eine andere untergärige Bierhefe, Rasse P, dann die bekannten wilden Hefen Sacch. turbidans Hansen und Sacch. validus Hansen geprüft. Von allen Organismen vermochte bei den früheren Versuchen nur der Sproßpilz No. 15 lebhaft gärender Hefe Widerstand zu leisten. Bei dem später mit der Rasse P durchgeführten Versuch überdauerten außer No. 15 auch noch die Arten No. 2 und 5 die Hauptgärung. Nach einer Überimpfung in frische Würze war nur No. 2 völlig unterdrückt, No. 5 jedoch schon sehr in den Hintergrund gedrängt. Damit ist ein weiteres Beispiel für die verschiedene Widerstandsfähigkeit der vorliegenden Sproßpilze gegenüber verschiedenen Rassen von Bierhefe gegeben. Bei der Vergärung der gehopften Würze von 11,5 % B. durch Sacch. turbidans und Sacch. validus blieben nur mehr No. 2 und 15 lebend. Nach einer Überimpfung in frische Würze war auch hier No. 2 völlig unterdrückt. In Bier mit einem Alkoholgehalt von 3,57 Gew.-% und 5,175 % Extrakt vermochten sich mit Ausnahme der Sproßpilzarten No. 7 und 8 alle übrigen mehr oder minder stark zu vermehren. Wenn jedoch das Bier auf der Flasche mit kräftigen Zellen der vorliegenden Organismen infiziert werden sollte, erscheint, wie ein Versuch gezeigt hat, bei gutem, dichtem Verschluß der Flaschen, also bei möglichstem Entzug von Luft, dessen Beeinträchtigung so gut wie ausgeschlossen, um so mehr als durch die Entwicklung der Organismen der Geschmack des Bieres nicht beeinflußt wird. *H. Will.*

C. Bergsten: Methode zur Trennung der Mycoderma von den Essigbakterien im Bier durch Anhäufung. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 596—597). — Verf. teilt eine Methode zur Trennung der Mycoderma von den Essigbakterien im Bier mit, welche er im Beijerinck'schen Laboratorium kennen lernte und weiter ausgearbeitet hat. Hierbei kommen folgende Gesichtspunkte bezw. Eigenschaften der betreffenden Arten in Betracht: 1. Alle Arten von Mycoderma und Essigbakterien sind luftliebend; 2. die Mycoderma bildet keine Säure, die Essigbakterien bilden viel Säure; 3. die Mycoderma kann verhältnismäßig wenig, die Essigbakterien viel Säure vertragen; 4. die Mycoderma ist am besten bei niederer Temperatur entwickelungsfähig, bei höherer Temperatur geht sie allmählich ein; 5. Von den Essigsäurebakterien kann man zwei große Gruppen unterscheiden: a) kryophile, die bei niederer Temperatur am besten wachsen und b) thermophile, die bei höherer Temperatur am besten gedeihen. Durch Versuche wurde festgestellt, wie viel N.-Essigsäure notwendig ist, um die Mycoderma bei den verschiedenen Temperaturen in der Entwickelung zu unterdrücken. — Die Trennung wird in folgender Weise ausgeführt: Man gibt je 100 ccm des zu untersuchenden Bieres in 6 sterile, mit flambierten Uhrgläsern bedeckte Bechergläser von etwa 200 ccm Inhalt oder in Freudenreich-Kölbchen von gleicher Größe und setzt zu dem bei 15° C aufzustellenden Kulturgefäß 25 % sterile N.-Essigsäure, für die Temperatur 20° C 20 %, für die Temperatur 25° C 15 %, für die Temperatur 30° C 10 %, für die Temperatur 35° C 5 % und für die Temperatur 40° keine Essigsäure zu. — Zum Nachweis von Mycoderma läßt man ein wie vorher mit dem zu untersuchenden Biere beschicktes Becherglas oder Freudenreich-Kölbchen, aber ohne Zusatz von Essigsäure, im Thermostaten bei 20° stehen. — Von den Essigbakterien färben sich die meisten Arten mit Jod

gelb, Bacterium Pasteurianum und Kützingianum blau, ebenso B. xylinum, aber erst nach Zusatz von Schwefelsäure. *H. Will.*

E. Buchner und **R. Gaunt:** Über die Essiggärung. (Liebig's Anal. 1906, **349**, 140.) — Die Verff. haben zur Ausfüllung von Lücken, welche ihre früheren Untersuchungen aufwiesen, neue Versuche mit gewöhnlichen Bieressigbakterien (keine Reinkulturen) angestellt. Zunächst konnte die Wirksamkeit des Dauerpräparates aus Bieressigbakterien in neun verschiedenen Fällen festgestellt werden. Die Menge des vorhandenen Agens schwankte bei sonst gleichen Bedingungen für den Oxydationsvorgang ziemlich stark. Möglicherweise gelingt es nicht immer, die für das oxydierende Enzym schädliche Acetonbehandlung ganz gleichmäßig zu gestalten. Jedenfalls erwies sich die Wirksamkeit auch abhängig von den Züchtungsbedingungen der Organismen. Besonders starke Essigsäurebildung wurde durch die Kultur bei 10—20° erhalten. Das beobachtete Maximum betrug bei dreitägigem Durchleiten, berechnet auf 100 g Dauerbakterien, 4 g Essigsäure. Auf Ton getrocknete Bakterien lieferten wirksamere Präparate, als feuchte. In zwei Fällen haben die Verff. die Bildung von Propionsäure aus Propylalkohol nachgewiesen. Mit diesen Versuchen ist als sicher erwiesen zu erachten, daß die Essigbakterien ihre oxydierende Wirkung der Gegenwart eines Enzyms, einer Oxydase, verdanken, für welche der Name Alkoholoxydase vorgeschlagen wird. Aus den Bakterien hergestellter Preßsaft zeigte bei Luftgegenwart keine oxydierende Wirkung. *H. Will.*

W. Henneberg: Zur Kenntnis der Schnellessig- und Weinessigbakterien. (Deutsch. Essigind. 1906, **10**, 106—108, 113—116, 121—124, 129 bis 132 u. 137—140.) — Die für die Praxis der Schnellessig- und Weinessigfabriken wichtigen Bakterienarten sind bisher noch nicht genügend bekannt. Verf. beschreibt eingehend 3 neue Arten von Schnellessigbakterien (Bacterium Schützenbachi, B. curvum, B. orleanense), 2 neue Arten von Weinessigbakterien (B. xylinoides, B. vini acetati) und zum Vergleich das B. xylinum. Er bemerkt, daß für die Wissenschaft das strenge Auseinanderhalten der Formen vielleicht ziemlich zwecklos sei, für die Praxis aber nicht. Nach den morphologischen Beschreibungen und den Angaben über das Verhalten gegen verschiedene Temperaturen werden die Wachstumserscheinungen in künstlichen und natürlichen Flüssigkeiten eingehender geschildert. Es folgen dann Beobachtungen über das verschiedene Verhalten gegen verschiedene Essigsäure- und Alkoholmengen und das Verhalten der Kulturen verschiedenen Alters in bezug auf die Entwicklungsfähigkeit in alkoholhaltigen Flüssigkeiten. Die verschiedenen Arten scheinen verschiedene Ansprüche an das Nährmaterial zu stellen. Bestimmte Regeln lassen sich vorläufig nicht aufstellen. Sie wachsen bei organischem Stickstoff und gleichzeitiger reichlicher Kohlenhydratzufuhr am günstigsten. Die Gegenwart von einer bestimmten Menge Alkohol regt die Entwickelung teilweise an. Bei allen geprüften Arten erwiesen sich von den geprüften Nährlösungen als sehr günstig: Bier, ungehopfte Bierwürze mit 3 Vol.-% Alkoholzusatz und verdünnte Getreidemaische mit ebensoviel Alkohol. In Hefenwasser mit Zusatz von Alkohol (ohne und mit 1 % Essigsäure) oder 10 % Rohrzucker tritt erst ziemlich spät eine Entwickelung ein, ausgenommen bei B. xylinum und B. xylinoides, bei welchen die Entwickelung bei Rohrzuckerzusatz günstiger erscheint. — Die Essigbakterien sind gegen größere Mengen von freier Essigsäure sehr empfindlich, wenn diese vom Anfang an vorhanden sind. Eine Menge bis zu 1,5 % Säure hat keinen störenden Einfluß auf das Wachstum. Allmählich tritt eine Gewöhnung an die Essigsäure ein. Je weniger Alkohol vorhanden ist, desto schneller wachsen die Essigbakterien. Verf. teilt schließlich noch Laboratoriums- und Fabrikversuche mit Reinkultur-Schnellessigbakterien mit. Wenn auch die Arbeit des Essigbildners noch keine ganz normale war, so wurde doch ein absolut klarer und bukettreicher Essig erzielt. *H. Will.*

F. Rothenbach: Zur Systematik der Essigbakterien. (Deutsche Essigindust. 1906, **10**, 193—194.) — Henneberg hat das Verhalten der Essigpilze den Zuckerarten und Stickstoffquellen gegenüber ausführlich behandelt (Deutsche Essigind. 1898, **2**, 145). Er hat eine Tabelle aufgestellt, aus der sich die Einwirkung der einzelnen von ihm untersuchten Bakterien auf Zuckerarten und verschiedene andere Körper ergibt. Allerdings führt er in seiner Tabelle nur an, ob eine Säurebildung in der Zucker- u.s.w. -Lösung stattgefunden hat. Ob die Essigpilze aber auf den Zucker oder die anderen Stoffe in denjenigen Fällen, in denen keine Versäuerung beobachtet wurde, anderweitig eingewirkt haben, geht aus der Tabelle nicht hervor. Da die Oxydation von Stoffen häufig mit einer guten Entwickelung von Essigbakterien Hand in Hand geht, während in denjenigen Fällen, in welchen die Essigbakterien überhaupt auf den betreffenden Körper chemisch nicht einwirken, auch meist keine Entwickelung der Pilze stattfindet, so hat der Verf. die Henneberg'sche Tabelle in der Weise umgeändert, daß an allen denjenigen Stellen, wo Henneberg keine Säurebildung verzeichnet hat, die Entwickelung der betreffenden Essigpilzart — wo eine solche von Henneberg beobachtet wurde — kurz vermerkt ist. Bei einer Nachprüfung des Verhaltens der verschiedenen Essigpilze auf Zuckerarten, Alkohole usw. wird man an der Hand der neuen Tabelle leicht in der Lage sein, an denjenigen Stellen, an welchen keine Säurebildung, aber eine gute Entwickelung der Essigpilze verzeichnet ist, zu ermitteln, ob nicht doch eine Oxydation des betreffenden Körpers, die vielleicht nur bis zur Keton- oder Aldehydbildung reicht, eingetreten ist. *H. Will.*

A. Fischer und **M. Kuensberg:** Mikroorganismen des Hopfens. (Letters on Brewing 1906, **5**, 268—270 u. 366—367.) — Wenn Hopfen, wie bei der Herstellung von Ale, ins Faß gestopft wird, können die auf ihm vorhandenen Organismen Schaden stiften. Ein eigentümliches Umschlagen des Geschmackes einiger Ales war für die Verff. die Veranlassung die auf Hopfen befindlichen Arten festzustellen. Als Material dienten hierzu verschiedene Sorten Hopfen von Newyork, Kalifornien, Oregon, Saaz und Spalt. Trotz der verschiedenen Gegenden, aus welchen die Hopfen stammten, wurde keine so große Ausbeute an Arten erzielt, als erwartet worden war. Die Höchstzahl von Kolonien (48) entwickelte sich aus einem 1904-er Kalifornia-Hopfen auf Fleischgelatine. Die überhaupt entwickelten Kulturen bestanden aus Hefen, Schimmelpilzen und Bakterien, von letzteren waren Kurzstäbchen vorherrschend. Sarcinen konnten nicht nachgewiesen werden. Von den sieben untersuchten Hopfenmustern wurden neun verschiedene Bakterienarten isoliert. Sämtliche Bakterien wurden in fertiges Flaschenbier geimpft und während 14 Tagen im Thermostaten beobachtet. In fast allen Flaschen trat eine Vermehrung der Bakterien ein. Im Laufe der Zeit waren sie jedoch abgestorben. Schädliche Wirkungen konnten nicht festgestellt werden. Fast alle Kulturen enthielten Torula-Arten, sowohl weiße wie rosa gefärbte. An Hefen wurden von Spalter Hopfen zwei Kolonien isoliert. *H. Will.*

E. Buchner und **J. Meisenheimer:** Über die Milchsäuregärung. (Liebig's Annalen 1906, **349**, 125—139.) — Verff. haben schon früher (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1903, **36**, 634) drei Versuche mit Dauerpräparaten von Bacillus Delbruecki mitgeteilt, welche eine beträchtliche Milchsäurebildung aus Saccharose durch die mit Aceton getöteten Dauerbakterien bei Toluolzusatz ergaben. Bei zwei weiteren ausführlichen Versuchen mit Dauerpräparaten der gleichen Mikroorganismen lieferten 10 g der Dauerbakterien aus Saccharose 2,1 bezw. 1,25 g Zinklaktat, was 1,26 bezw. 0,75 g Milchsäure entspricht. Dauerbakterien, welche eine Stunde auf 90—92° erhitzt, im übrigen aber in gleicher Weise behandelt wurden, bildeten keine Milchsäure. Als Antisepticum wurde Toluol zugesetzt. Bei einem Versuch erbrachten Verff. außerdem den noch fehlenden strengen Beweis für die Sterilität des Dauerpräparates.

Durch die vorliegenden Versuche ist einwandfrei erwiesen, daß auch die Milchsäurebakterien, insbesondere Bacillus Delbruecki, die Spaltung des Zuckers zu Milchsäure mit Hilfe eines von der Lebenstätigkeit der Mikroorganismen abtrennbaren Enzyms bewerkstelligen, welches Verff. als Milchsäurebakterienzymase bezeichnen. Versuche mit Preßsaft, der durch Zerreiben der auf Ton getrockneten Spaltpilze gewonnen wurde, verliefen erfolglos. Dagegen zeigte der Preßrückstand nach Eintragen in Aceton auf Zuckerzusatz gegenüber den direkt aus den frischen Organismen dargestellten Dauerpräparaten unveränderte Gärwirksamkeit bezw. Milchsäurebildung. Das Enzym ist also entweder unlöslich oder es waren bei der Preßsaftdarstellung noch nicht die wirklichen Inhaltssubstanzen der Bakterienzellen in genügendem Maße gewonnen worden. Die Dauerpräparate enthalten auch eine Invertase. Bei der Gärung durch das Dauerpräparat entsteht immer inaktive Säure, gleichgültig, ob man von Saccharose oder vom Milchzucker ausgeht. *H. Will.*

C. Wehmer: Über Lebensdauer und Leistungsfähigkeit technischer Milchsäurebakterien. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1033—1035.) Der Verf. berichtet über die Lebensfähigkeit einer nicht näher bezeichneten Milchsäurebakterienart ohne Sporenbildung. Die Art wird seit Jahren in einem 500 ccm großen Glaskolben aufbewahrt, in welchem sie mit dem auskrystallisierten, fast steinharten, milchsauren Kalk eingetrocknet ist. Nach 6 Jahren waren die Bakterien noch nahezu ungeschwächt lebensfähig und kaum in ihrer physiologischen Leistungsfähigkeit verändert. Innerhalb der 4 folgenden Jahre fand jedoch ein weitgehendes, wenn nicht völliges Absterben statt. Bei zwei Impfversuchen war das Ergebnis negativ. Eine ähnliche Widerstandsfähigkeit vegetativer Stäbchen gegen das Austrocknen dürfte kaum beobachtet worden sein. Die Widerstandsfähigkeit der Milchsäurebakterien ist eine geringere, wenn die Säure nicht abgestumpft wird. Etwa 100 mg lebender Bakterien setzten den größten Teil des Zuckers (15 g Glykose) in 10,5 g Milchsäure um, somit ungefähr das Hundertfache ihres Gewichtes, und 1 mg Bakterien erzeugt unter den eingehaltenen Bedingungen pro Tag annähernd 10 mg Milchsäure. Der Verlust an Zucker bei der Milchsäuregärung ist meist ein verhältnismäßig hoher. Der Verf. hat von der vorliegenden Milchsäurebakterienart bei einem ziemlich günstig verlaufenen Versuch aus Glykose 86,14 % Milchsäure erhalten. Die Technik arbeitet noch ungünstiger (60—70 % Milchsäure auf Glykose berechnet) infolge von Infektionen und unvollkommener Regulierung der Bedingungen. *H. Will.*

W. Palladin und **S. Kostytschew:** Anaerobe Atmung, Alkoholgärung und Acetonbildung bei den Samenpflanzen. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, **48**, 214—239.)

T. Takahashi: Eine neue Varietät von Mycoderma als Ursache einer Saké-Krankheit. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokyo 1906, **7**, 101—104; Chem. Zentrbl. 1906, II, 621.)

Gebrauchsgegenstände.

Mineralöle.

Carl Neuberg: Über die Entstehung optisch aktiver Fettsäuren in der Natur. (Biochem. Zeitschr., 1906, **1**, 368—379.) — Die Frage der Entstehung von optisch aktiven Fettsäuren in der Natur hängt eng mit dem Problem der Erdölbildung zusammen, die nach Engler aus animalischen oder vegetabilischen Fetten erfolgt. Durch die Engler'sche Theorie war aber die optische Aktivität mancher Petroleumsorten nicht erklärt, da Fett und Fettsäuren der heute lebenden Tier- und Pflanzenwelt optisch inaktiv sind. Verf. fand, daß in manchen Fällen das Leichenwachs oder Adipocire optische Aktivität zeigt. Er erklärt dies daraus, daß das Leichenwachs wahrscheinlich ein Abbauprodukt der Proteinstoffe ist, von denen wir dank den Arbeiten E. Fischer's ja wissen, daß neben aromatischen

Komplexen im wesentlichen Aminofettsäuren an ihrem Aufbau beteiligt sind. Verf. zeigt dann, daß bei der Umwandlung verschiedener in den Proteinstoffen vorkommender Aminofettsäuren in Fettsäuren optische Aktivität der letzteren erwartet werden muß und konnte diese Forderung der Theorie experimentell durch polarimeterische Untersuchung verschiedener Proteinabbauprodukte stützen. Darnach erweitert sich die Engler'sche Theorie dahin, daß das Petroleum auch aus Fettsäuren sich bilden kann, die durch Zersetzung von Proteinstoffen entstanden sind, womit dann die optische Aktivität des Petroleums erklärt wäre. Daß die Quelle der optischen Aktivität des Erdöls im Cholesterin zu suchen ist, wie das von Marcusson behauptet worden ist, ist wenig wahrscheinlich, da Cholesterin in den in Betracht kommenden Fetten in zu geringer Menge vorhanden ist. Lecithin und gemischte Glyceride können zwar optisch aktiv sein, ihre Spaltungsprodukte sind jedoch inaktiv. Dagegen ist es nach Verf.'s Versuchen möglich, aus den symmetrischen, optisch inaktiven Ölen und Fetten künstlich optisch aktive Substanzen zu erzeugen. Verf. verwandte durch 6 Atome Brom bromiertes synthetisches Triolëin, das er mit pflanzlicher Lipase spaltete. Es wurde rechtsdrehende, freie Dibromstearinsäure und gleichfalls rechtsdrehendes Dibromstearinsäureglycerid erhalten. Die optische Aktivität des natürlichen Erdöls kann sich also auch aus der unter bestimmten Verhältnissen vor sich gegangenen Zersetzung gewöhnlicher Fette erklären. *J. Tillmans.*

Leo Ubbelohde: Abhängigkeit der Siedepunkte der Erdöldestillate vom Barometerstande. (Ztschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1855—1856.) — Der Einfluß des Luftdruckes auf die Höhe der Siedepunkte von Petroleumdestillaten ist bis jetzt nicht zahlenmäßig bekannt und wurde deshalb bei Destillationsproben von Erdölfraktionen nicht berücksichtigt. Die hierdurch entstehenden Fehler sind aber, wie der Verf. zeigt, so erheblich, daß sie nicht vernachlässigt werden dürfen. Den Wirkungsbereich des Barometerstandes auf die Destillationsergebnisse läßt folgende vom Verf. entwickelte Formel erkennen: Es sei α der Unterschied im Siedepunkte für eine Änderung des Luftdruckes von 1 mm Quecksilber, b der Luftdruck in Millimetern Quecksilber, dann ist $(b-760)\,\alpha$ die Abweichung des Siedepunktes bei dem Luftdruck b vom Siedepunkte bei dem mittleren Luftdruck 760 mm. Ist ferner m die bei 1° Wärmeanstieg überdestillierende Menge, so weicht die beim Luftdruck b mm erhaltene Menge von der beim mittleren Luftdruck 760 erhaltenen Menge ab um $\Delta = (b-760)\,\alpha\,.\,m$. Nun ist aber $m = \frac{M}{S}$, wobei M die Gesamtmenge des angewandten Stoffes und S die Entfernung der unteren und oberen Siedegrenze desselben bezeichnet; folglich ist $\Delta = \frac{(b-760)}{S}\,.\,\alpha\,.\,M$ und $\Delta\,^0/_0 = \frac{(b-760)}{S}\,.\,\alpha\,.\,100 \ldots$ Der Fehler in Prozenten der überdestilliernden Menge bei Nichtberücksichtigung des Einflusses des Luftdruckes ist demnach umgekehrt proportional der Entfernung der Siedegrenzen S des destillierenden Stoffes und kommt deshalb besonders stark zur Geltung bei gut fraktionierten innerhalb enger Siedegrenzen siedenden Destillaten. Unbekannt ist in dieser Formel nur der Faktor α. Dieser wird für verschieden hoch siedende Stoffe ungleich groß sein. Verf. beabsichtigt, den Wert von α für alle in Frage kommenden Siedegrade festzustellen und dann eine Tabelle zu berechnen, aus welcher die Änderung aller dieser Siedegrade innerhalb der möglichen Schwankungen des Barometerstandes ohne weitere Berechnung zu entnehmen ist. *C. A. Neufeld.*

Richard Kissling: Konstanten in der Mineralschmieröl-Analyse. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 932—933.) — Bei dem Mangel an einer zuverlässigen Methode zur Bestimmung der Schmierfähigkeit von Schmiermitteln ist der Chemiker darauf angewiesen, den Gebrauchswert auf indirektem Wege zu ermitteln. Daneben werden

neuerdings gewisse Verhältniszahlen, sog. Konstanten bestimmt, nämlich die Jodzahl (Jodadditionsvermögen) und die Maumené-Zahl (der in der Temperaturerhöhung zum Ausdruck kommende Grad der Einwirkung von konz. Schwefelsäure). Daneben stellt der Verf. eine dritte Konstante auf, die „Verharzungszahl"; diese drückt den Gehalt an asphaltartigen Stoffen aus, welchen die auf eine bestimmte Temperatur während längerer Zeit erhitzten Öle besitzen. Die Bestimmung dieser 3 Konstanten geschieht folgendermaßen: 1. Jodzahl. Es werden etwa 2 g des Mineralschmieröls in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff, dessen — übrigens kaum nachweisbares — Jodbindungsvermögen zuvor ermittelt war, gelöst. Im übrigen wird nach der Wijs'schen Methode gearbeitet. 2. Maumené-Zahl. In dem vom Verf. für diesen Zweck angegebenen gut isolierten Glasapparate (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 1086) werden 50 ccm des Mineralschmieröles mit 25 ccm Schwefelsäure von 100% Monohydrat — die Säure wird durch Mischen von hochprozentiger Schwefelsäure mit anhydridhaltiger hergestellt — geschüttelt, bis die anfänglich rapide in die Höhe schnellende Temperatur zu sinken beginnt, was binnen weniger Minuten eintritt. Die Anwendung der starken Säure bietet den Vorteil, daß die Reaktion sehr schnell verläuft und infolgedessen der Einfluß der äußeren Temperatur auf ein Minimum reduziert wird. Bei Anwendung der früher benutzten 5% Anhydrid enthaltenden Säure stieg die Temperatur der untersuchten Öle zu rasch und zu hoch. 3. Verharzungszahl. 50 g des zu prüfenden Öles wurden im Trockenkasten (Thermostaten) 60 Stunden lang einer Hitze von 125 bis 135° ausgesetzt, und zwar fand die Erhitzung nur in den Tagesstunden, also diskontinuierlich, statt; die 60-stündige Erhitzungszeit setzte sich aus 5 zwölfstündigen Perioden der Hitzeeinwirkung zusammen, die durch 4 zwölfstündige Pausen unterbrochen waren. Das in dieser Weise behandelte Öl wurde nebst dem etwaigen Bodensatz (Asphaltpech) mit Petroläther in einen 500 ccm-Kolben gespült, dann füllte man bis zur Marke auf. Nach etwa 12-stündigem Absetzenlassen wurde durch ein gewogenes Filter filtriert, sorgfältig mit Petroläther nachgewaschen und nach der erforderlichen Trocknung das Gewicht des Asphaltpechs ermittelt. — In einer Tabelle finden sich die bei der Untersuchung von 21 ganz verschiedenartigen Mineralschmierölen nach diesen Verfahren erhaltenen Daten zusammengestellt. Es ist daraus ersichtlich, daß der Parallelismus zwischen den drei Konstanten recht gering ist. Verf. kommt zu dem Schluß, daß der Jodzahl kaum irgendwelche Bedeutung als Konstante bei der Beurteilung von Mineralschmierölen zukommt und daß auch der Wert der Erwärmungszahl nicht eben hoch zu veranschlagen ist. Dagegen stellt die Bestimmung des beim Erhitzen der Öle sich bildenden Asphaltpechs, die Verharzungszahl, ein wertvolles Hilfsmittel zur Beurteilung des Gebrauchswertes von Mineralschmierölen dar.

C. A. Neufeld.

L. Spiegel: Die praktische Bedeutung des Schmelzpunktes von Paraffin und Mischungen von solchem mit hochschmelzenden Stoffen. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1235.) — Der Verf. wendet sich gegen die Ansicht E. Graefe's (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 1144), daß bei Gemischen von Paraffin mit hochschmelzenden Körpern der Schmelzpunkt bei Ermittelung nach den üblichen Methoden nur der Punkt sei, bei dem der hochschmelzende Körper aus dem als Lösungsmittel dienenden Paraffin herauskrystallisiert. Zur Ermittelung des „wahren" Schmelzpunktes solle nur das Shukoff'sche Verfahren statthaft sein, wobei Graefe aber die willkürliche Abänderung anbringt, daß er denjenigen Punkt als „wahren" Schmelzpunkt ansieht, wo das Thermometer mindestens 5 Minuten stehen bleibt. Graefe stützt seine Beweisführung dadurch, daß es gelingt, aus Gemischen von Paraffin mit hochschmelzenden Körpern das Paraffin bei einer unterhalb des scheinbaren Schmelzpunktes liegenden Temperatur abzupressen. Diese Tatsache ist aber ohne Beweiskraft, denn sie findet bei Paraffin ohne derartige Zusätze auch statt, und zwar unterhalb des nach Graefe ermittelten, angeblich „wahren" Schmelzpunktes. Man braucht z. B. nur ein Stück

Weichparaffin zwischen den Fingern zu drücken, um alsbald flüssiges Paraffin auf der Haut zu haben. Die Resultate der von Graefe eingeführten Biegeproben zeigen sehr viel größere Übereinstimmung mit den Resultaten der älteren Schmelzpunktsbestimmungen als mit den nach Graefe's Verfahren, zu denen sie im direkten Gegensatze stehen. Jedenfalls kommt dem nach Graefe bestimmten Schmelzpunkt keine Bedeutung für die Beurteilung der Güte von Kerzenmaterial zu. Verf. macht zum Schluß noch auf einige Widersprüche zwischen früheren und späteren Angaben Graefe's aufmerksam. *C. A. Neufeld.*

J. Marcusson: Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes von Schmierölen im offenen Tiegel. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1183—1184.) — Die Bestimmung des Flammpunktes von Schmierölen im offenen Tiegel gibt vielfach ungenaue Resultate, die teils in den Schwankungen in der Schnelligkeit des Wärmeanstiegs infolge ungleichmäßiger Verdampfung, teils in der Unsicherheit der Flammenführung ihren Grund haben. Um diese Mängel zu beheben, hat der Verf. an den Apparaten eine einfache mechanische Führung für das Zündrohr und eine Verbesserung in der Erhitzung und weiteren Anordnung vorgenommen, ohne dadurch den Apparat erheblich zu verteuern. Bei dem Apparat zur Flammenpunktsbestimmung von Wagenölen von Treumann wird seitlich am Rande der Sandbadschale ein kurzes horizontales Rohr angebracht, welches das Zündrohr trägt. Über die Art der Anbringung muß auf das Original verwiesen werden; durch diese mechanische Vorrichtung wird die Entfernung der Flammen vom Öl genau bestimmt und der Weg, den das Zündrohr zu nehmen hat, genau festgelegt. Letzteres nähert sich den inneren Tiegelwandungen nur bis auf etwa 10 mm, wodurch ein zu frühes Aufflammen des Öles infolge Überhitzung an den Tiegelwandungen sicher vermieden wird. Bei dem Apparat von Brenken zur Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes von Maschinen- und Cylinderölen wird die mechanische Flammenzuführung durch Drehung des Zündrohres um eine vertikale Achse erreicht. Die Regelung des Wärmeanstiegs wird leicht und sicher erreicht, wenn man einen mit Einteilung versehenen Regulierbrenner benutzt. Alle drei Vorrichtungen sind im Original näher beschrieben und abgebildet. *C. A. Neufeld.*

T. M. Price: Die Herstellung von Emulsionen aus rohem Petroleum. (U. S. Dep. of Agric. Bur. of Anim. Ind. No. 89; Chem. Zentrbl. 1906, II, 640—641.)

Patente.

Dr. Bernard Diamand in Idaweiche, O.-S.: Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen und Mineralölrückständen enthaltenen asphalt- und harzartigen Stoffe. D.R.P. 173516 vom 26. Juli 1904. (Patentbl. 1906, 27, 2041.) — Die Abscheidung der in Mineralölen etc. enthaltenen asphalt- und harzartigen Stoffe wird nach vorliegender Erfindung mittels eines Gemisches von Benzin und Amylalkohol bewirkt. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß bei Anwendung eines solchen Gemisches eine erheblich geringere Menge des Fällungsmittels zur Abscheidung des Asphalts und der harzartigen Stoffe notwendig ist, als wenn man wie bisher, Benzin oder Amylalkohol für sich getrennt anwendet. Die Kosten des neuen Verfahrens sind mithin bedeutend geringer als die der älteren Verfahren.

Dr. Bernhard Diamand in Idaweiche O.-S.: Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen, Mineralölrückständen und dergl. enthaltenen harz- und asphaltartigen Körper. D.R.P. 176468 vom 12. Juli 1904. (Patentbl. 1906, 27, 2617.) — Nach dem vorliegenden Verfahren wird nur die zur Ausscheidung des Asphalts und noch nicht zum Absetzen desselben erforderliche Menge eines physikalisch wirkenden Lösungs- oder Fällungsmittels, z. B. Äther-Alkohol, Benzin etc., dem Öle zugesetzt und die Trennung des Asphalts von der Öllösung durch Zentrifugieren bewirkt. Zur Feststellung der erforderlichen Menge des Fällungsmittels wird in ein graduiertes Reagensglas eine bestimmte Menge des asphalthaltigen Mineralöls hineingebracht und dann das Fällungsmittel in kleinen Quantitäten bei kräftigem Durchschütteln so lange hinzugegeben, bis bei Ansicht im durchfallenden Licht eine Ausscheidung in Form kleiner Flocken festgestellt werden kann.

Dr. C. Stiepel in Hilchenbach i. Westf.: Verfahren zum Festmachen von Petroleum und dergl. D.R.P. 174712 vom 3. Juli 1904. (Patentbl. 1907, 27, 2304.) — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß fettsaure Kali- oder Natronsalze (Seifen) mit Petroleum und solchen Mengen Salz versetzt werden, daß bei noch vollständiger gegenseitiger Lösung der Bestandteile der Zustand der Aussalzung nahezu erreicht ist, d. h. der Zustand, in welchem die Seifenmasse bei geeigneter Wahl der Fette fast beliebige Mengen Kohlenwasserstoff zu lösen vermag. Die benötigte Menge Salz richtet sich dabei einmal nach der Art der Salze selbst wie auch nach der Art der Fette, deren Seifen zu ihrer vollständigen Aussalzung bekanntlich auch je nach der Art der vorhandenen Fettsäuren verschieden große Mengen Salz erfordern. Der gewerbliche Vorteil des neuen Verfahrens liegt in erster Linie in der Ersparung von organischen Bindemitteln, zweitens darin, daß kein Verlust an Kohlenwasserstoffen durch nachträgliche Erhitzung möglich ist, wie z. B. bei dem bekannten Magnesiumverfahren, und endlich darin, daß Produkte von weit höherem Gehalt an Kohlenwasserstoffen als bisher, und auch von bedeutend höherer Konsistenz erhalten werden. *A. Oelker.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Bayern. München. Ortspolizeiliche Vorschriften über den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln. Vom 5. Oktober 1906. (Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1907, 31, 49—56.) — Der Magistrat der K. Haupt- und Residenzstadt München erläßt auf Grund der Art. 74, 75, 142, 143 und 145 des Polizeistrafgesetzbuches für Bayern vom 26. Dezbr. 1871 nachstehende, durch Regierungsentschließung vom 1. September 1906 für vollziehbar erklärte ortspolizeiliche Vorschrift über den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln.

I. Allgemeine Vorschriften.

§ 1. In jedem Zubereitungs-, Betriebs- und Verkaufsraum für Nahrungs- und Genußmittel ist an einer in die Augen fallenden, für das Personal bequem zugänglichen Stelle ein Abdruck gegenwärtiger Vorschriften in gutem Zustande aufzuwahren.

§ 2. Der Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln innerhalb der Stadt München unterliegt der Beaufsichtigung nach Maßgabe der nachstehenden Vorschriften, insoweit nicht besondere Gesetze oder auf Grund von Gesetzen erlassene anderweitige Vorschriften Anwendung zu finden haben.

§ 3. Die Beaufsichtigung wird ausgeübt durch die zuständigen Beamten des Stadtmagistrats und erstreckt sich nicht nur auf die Beschaffenheit der für den Verkehr bestimmten Nahrungs- und Genußmittel, sondern auch auf die Art ihrer Zubereitung, Aufbewahrung, Feilhaltung und ihres Verkaufs, auf den Transport, das Ausmessen und Auswägen. Demnach unterliegen dieser Beaufsichtigung auch alle Räumlichkeiten, Einrichtungen und Gerätschaften, welche der Zubereitung, Aufbewahrung, Feilhaltung, dem Transporte und dem Verkauf von Nahrungs- und Genußmitteln dienen. Die zuständigen Beamten sind daher befugt, in die in Betracht kommenden Räumlichkeiten während der üblichen Geschäftszeit und, wenn der Betrieb untertags ruht, z. B. in Bäckereien, Metzgereien, auch außerhalb der Geschäftszeit einzutreten.

§ 4. Die Geschäftsräumlichkeiten, welche der Herstellung, Aufbewahrung oder Feilhaltung von Nahrungs- und Genußmitteln dienen, und die sämtlichen mit den Nahrungs- und Genußmitteln in Berührung kommenden Gerätschaften, Einrichtungen u. s. w. müssen so beschaffen sein, daß sie leicht gereinigt werden können. Sie alle müssen, ebenso wie die Nahrungs- und Genußmittel selbst, stets in reinlichem Zustande gehalten werden. Es ist verboten, Nahrungs- und Genußmittel auf eine gesundheitsschädliche oder ekelerregende Weise zuzubereiten, aufzubewahren, zu transportieren, zuzumessen, zuzuwägen oder sonst zu behandeln.

§ 5. Die mit der Zubereitung, dem Transport und dem Verkauf von Nahrungs- und Genußmitteln sich befassenden Personen haben an sich und ihren Kleidern die größte Reinlichkeit zu beobachten. Den mit der Zubereitung von Nahrungs- und Genußmitteln beschäftigten Personen ist das Rauchen, Schnupfen und Tabakkauen in den Arbeitsräumen verboten. Personen, welche mit ansteckenden oder ekelerregenden Krankheiten behaftet sind, dürfen sich mit der Zubereitung, dem Transport oder dem Verkauf von Nahrungs- und Genußmitteln nicht befassen; solchen Personen ist auch der Aufenthalt in Räumen verboten, in welchen Nahrungs- und Genußmittel zubereitet, aufbewahrt oder feilgehalten werden. Von dem Verkauf, der Zubereitung und dem Transport von Nahrungs- und Genußmitteln sind auch Personen ausgeschlossen, welche als Hadern- oder Knochenhändler, Wasenmeister, Hundehändler, Hundescherer, im Sanitäts- oder Leichenbestattungsdienst, oder in einem ähnlichen Berufe tätig sind, desgleichen Personen, welche mit der Pflege eines an einer ansteckenden Krankheit Leidenden beschäftigt sind.

§ 6. Geschäftsräume, welche dem Verkauf, der Aufbewahrung oder Zubereitung von Nahrungs- und Genußmitteln dienen, dürfen nicht als Schlaf-, Koch- oder Familienwohnräume benützt werden. Tritt in einer Wohnung, welche mit Zubereitungs-, Aufbewahrungs- oder Verkaufsräumen für Nahrungs- und Genußmittel in unmittelbarem Zusammenhang steht, eine ansteckende Krankheit (insbesondere Typhus, Ruhr, Cholera, Diphtherie, Scharlach) auf, so ist unverzüglich durch den Geschäftsinhaber beim Stadtmagistrat Anzeige zu erstatten. Möbel und Gegenstände jeder Art, welche nicht zur Aufbewahrung oder Behandlung der Nahrungs- und Genußmittel bezw. für den Geschäftsbetrieb erforderlich sind, dürfen in den Geschäftsräumen nicht untergebracht werden.

§ 7. Die Geschäftsräume, einschließlich der Keller, müssen trocken, ausreichend belichtet und direkt ins Freie lüftbar sein. Die Lüftung von Wohnungsräumen durch die Geschäftsräume hindurch ist verboten. Die Verkaufsräume (mit Ausnahme der Milchverkaufslokale) müssen an der Straßenfront liegen und einen direkten Zugang von der Straße aus haben. Ist wegen eines bestehenden Vorgartens oder aus anderen Gründen die Herstellung eines direkten Zuganges von der Straße aus nicht möglich, so kann der Magistrat den Zugang vom Pavillonzwischenraum (von der Seite aus) oder von einem öffentlichen Durchgang aus als genügend erklären. Die an die Verkaufslokale sich anschließenden und mit diesen verbundenen Räumlichkeiten, welche nicht für die Aufbewahrung von Nahrungs- und Genußmitteln dienen, müssen eigene Zugänge und direkte Fenster ins Freie haben; Scheidewände zwischen den Verkaufslokalen und solchen Räumlichkeiten müssen dem § 49 der Münchener Bauordnung entsprechend hergestellt sein; die Verbindungstüren sind stets geschlossen zu halten. Ausnahmen von diesen Bestimmungen für Geschäftsbetriebe besonderer Art (z. B. Wein- und Flaschenbierhändler, Kuttler u. s. w.) behält sich der Magistrat von Fall zu Fall vor. Ungeeignete Verkaufslokale müssen nach Auftrag des Stadtmagistrats entweder vorschriftsmäßig abgeändert oder geräumt werden.

§ 8. Hunde dürfen in den Räumlichkeiten, welche der Zubereitung, Aufbewahrung oder Feilhaltung von Nahrungs- und Genußmitteln dienen, nicht geduldet werden; es ist auch verboten, in die Geschäftsräume Hunde mitzubringen. Dieses Verbot ist durch geeigneten Anschlag in den Verkaufsräumen zur Kenntnis des Publikums zu bringen. In jedem Geschäftsraume ist ein den hygienischen Anforderungen entsprechender Spucknapf aufzustellen und eine Waschvorrichtung für das bedienende Personal nebst einem reinen Handtuch bereitzuhalten. Der Spucknapf ist täglich zu reinigen und wieder entsprechend zu füllen. Bespucken des Fußbodens der Geschäftsräume ist verboten.

§ 9. Die zur Zubereitung oder zur Aufbewahrung von Nahrungs- und Genußmitteln dienenden Gerätschaften u. s. w. dürfen zu anderen Zwecken nicht verwendet werden. Sie dürfen auf den Straßen, auf öffentlichen Plätzen oder in den Hofräumen und Hauseingängen nicht derart aufgestellt werden, daß eine Verunreinigung möglich ist.

§ 10. Geräte und Umhüllungen, aus welchen Nahrungs- und Genußmittel bei der Gewinnung oder Zubereitung, beim Ausmessen oder Auswägen, bei der Aufbewahrung oder Verpackung oder bei dem sonstigen bestimmungsgemäßen oder vorauszusehenden Gebrauch der Gesundheit schädliche Bestandteile aufnehmen können, dürfen für diese Zwecke nicht verwendet werden. Insbesondere dürfen

a) Geräte aus Zink oder verzinkte Geräte hierfür nicht benützt werden,

b) Gefäße aus Kupfer oder Messing für die Zubereitung und Aufbewahrung von Nahrungs- und Genußmitteln, vorbehaltlich der in § 11 gestatteten Ausnahmen nicht gebraucht werden, wenn sie an der Innenseite nicht gut verzinnt sind,

c) zum Verkaufe bestimmte Nahrungs- und Genußmittel in Umhüllungen, welche in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthalten, nicht aufbewahrt werden,

d) beim Umfüllen, und Abmessen von Flüssigkeiten Hähne, Seiher und Trichter aus einer Metallegierung, welche in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthält, und

e) beim Umfüllen und Abmessen von Ölen und von Essig Hähne, Seiher und Trichter aus Kupfer, Zink oder Messing nicht benützt werden. Im übrigen sind die Vorschriften der Reichsgesetze vom 25. Juni 1887, den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen betr., sowie 5. Juli 1887, die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln u. s. w. betr, maßgebend.

§ 11. Zum Zerkleinern und Pulverisieren von Nahrungsmitteln, zum Kochen von Karamel, Einsieden von Früchten, Fruchtsäften und Sirupen, zur Herstellung von Gemüsekonserven, Erzeugung von Eierschnee und Eierschaum ist die Verwendung von kupfernen oder messingenen Mörsern, bezw. Geschirren in unverzinntem Zustande unter genauer Beachtung der nachstehenden Bestimmungen gestattet:

1. Die Gefäße müssen stets sorgfältig gescheuert und völlig trocken, sowie derart aufbewahrt werden, daß sie vor der Einwirkung saurer Dämpfe, sowie säure- und salzhaltiger Flüssigkeiten geschützt sind.

2. Vor ihrer jedesmaligen Verwendung ist darauf zu achten, daß sie vollkommen rein sind, insbesondere, daß ihre Innenfläche vollkommen blank ist.

3. Die in diesen Gefäßen hergestellten Erzeugnisse müssen sofort nach ihrer Fertigstellung daraus entfernt werden.

§ 12. Nahrungs- und Genußmittel, welche nicht ihrer Natur nach oder durch die Art ihrer Verpackung gegen Staub und jede andere Verunreinigung, sowie gegen die Einwirkung der Sonne und der Witterung geschützt sind, dürfen im Freien nur in gut geschlossenen Behältern oder entsprechend bedeckt zum Verkauf ausgelegt, gelagert oder transportiert werden. Das Gleiche gilt für den Verkauf auf öffentlichen Straßen und Plätzen. Die außerhalb der Verkaufsräume ausgelegten Nahrungs- und Genußmittel müssen auf einer Vorrichtung von mindestens 0,70 m Höhe, gelagert werden. Im übrigen dürfen in Zubereitungs- und Verkaufsräumen Nahrungs- und Genußmittel nicht direkt auf dem Fußboden gelagert werden, mit Ausnahme von Wild in der Decke und Geflügel in Federn. Die Nahrungs- und Genußmittel müssen gegen Verunreinigung durch Menschen und Tiere stets hinreichend geschützt sein. Insbesondere sind alle Hilfsmittel anzuwenden, um die Nahrungs- und Genußmittel so viel als möglich gegen Fliegen zu schützen; auch dürfen Nahrungs- und Genußmittel nicht ohne entsprechende Schutzvorrichtung gegen Verunreinigungen auf den Ladentischen zwischen Verkäufer und Publikum ausgelegt werden.

§ 13. Wagschalen müssen so angefertigt sein, daß sie in allen Teilen leicht gereinigt werden können. Freihängende Wagen sind in der Weise anzubringen, daß die Wagschalen im Gleichgewichtszustande mindestens 10 cm über dem Ladentisch schweben.

§ 14. Die Verwendung von Gefäßen, welche am Rande beschädigt oder zersplittert sind, zur Aufbewahrung, zum Zumessen und zum Ausschank von Nahrungs- Genußmitteln ist verboten.

§ 15. Die zum Abziehen von Flüssigkeiten dienenden Abfüllvorrichtungen müssen stets in reinlichem Zustand gehalten werden. Abfüllschläuche dürfen nicht — sei es direkt oder durch einen Nebenschlauch — mit dem Munde, sondern nur mittels Gummiballen oder in ähnlicher Weise angesaugt werden.

§ 16. Beschriebenes, bedrucktes oder unreines Papier darf nicht als Unterlage bei Aufbewahrung oder beim Abwägen von Nahrungs- und Genußmitteln verwendet werden. Die Verkäufer sind verpflichtet, die verkauften Nahrungs- und Genußmittel in entsprechend verpacktem oder umhülltem Zustande an die Käufer zu übergeben; hierfür darf nur reines unbeschriebenes und unbedrucktes Papier verwendet werden, welches einem anderen Zwecke noch nicht gedient hat. Feuchte und fettige Waren mit Ausnahme von rohem Fleisch dürfen nicht unmittelbar auf die Wagschale gelegt werden.

§ 17. Das Prüfen der Lebensmittel seitens der Käufer durch Betasten ist verboten. Diese Bestimmung ist durch geeigneten Anschlag in den Verkaufsräumen bezw. an der Verkaufsstelle zur Kenntnis des Publikums zu bringen.

§ 18. Des weiteren ist insbesondere untersagt, feilzuhalten oder zu verkaufen:

a) andere als die nach näherer Bestimmung in der Viktualienmarktordnung[1]) zum Verkauf ausdrücklich zugelassenen und von den hierfür aufgestellten Kontrollorganen der Märkte untersuchten Pilz- (Speiseschwamm-) Arten[2]),

b) unreife Kartoffeln und

c) außerhalb der Obstlagerhalle des Viktualienmarktes unreifes Obst und unreife Südfrüchte.

Unreife Äpfel sind von vorstehendem Verbot ausgenommen, sie müssen jedoch durch eine deutlich lesbare und gut ersichtliche Aufschrift „Unreif, nur zum Kochen verwendbar" kenntlich gemacht sein.

Ferner ist verboten:

d) in den Verkaufsräumen verdorbene Nahrungs- und Genußmittel aufzubewahren.

Waren, welche nicht zum menschlichen Genuß dienen, müssen von Nahrungs- und Genußmitteln derart getrennt sein, daß eine Verunreinigung durch erstere nicht stattfinden kann,

e) auf Wagen oder Karren, auf denen sich Nahrungs- und Genußmittel oder für die Aufbewahrung solcher bestimmte Gefäße u. dergl. befinden, gleichzeitig ekelerregende oder üblen Geruch verbreitende Stoffe, sowie überhaupt Gegenstände mitzuführen, welche im Falle ihrer Berührung mit den Nahrungs- und Genußmitteln auf diese von nachteiligen Einfluß sein können.

Lebende Tiere dürfen dann gleichzeitig befördert werden, wenn sie von den Lebensmitteln, oder von den für deren Aufbewahrung bestimmten Geräten u. s. w. derart abgesondert sind, daß sie die genannten Gegenstände weder berühren, noch sonstwie verunreinigen können.

§ 19. Der Detailverkauf, sowie die Aufbewahrung von Petroleum und denaturiertem Spiritus ist in Läden, in welchen Nahrungs- und Genußmittel feilgehalten und verkauft werden, nur dann gestattet, wenn jene Flüssigkeiten in besonderen, gut verschlossenen, mit eigener Meßvorrichtung versehenen Gefäßen aufbewahrt werden. In Bäckerläden und Mehlhandlungen ist der Verkauf und die Lagerung von Petroleum und denaturiertem Spiritus untersagt.

§ 20. Konzentrierte Essigsäure oder Essigessenzen jeder Art dürfen nur in dicht verschlossenen Behältern (Krügen, Flaschen) in den Handel gbracht werden, welche mit folgender Aufschrift in roten Buchstaben auf weißem Grunde versehen sind:

---

[1]) Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1886, S. 364 und 1903, S. 1182. — [2]) Desgl. 1903, S. 1184.

— Vorsicht —
nur nach entsprechender Verdünnung mit Wasser zu Genußzwecken zu verwenden.

Neben dieser Aufschrift und getrennt von derselben ist eine weitere, die Angabe des Essigsäuregehalts in Prozenten und eine Gebrauchsanweisung enthaltende Aufschrift anzubringen.

§ 21. Werden neben Nahrungs- und Genußmitteln auch Gifte, wie Kleesäure (sog. Zuckersäure), Salpeter-, Salz-, Schwefelsäure u. dergl. feilgehalten, so müssen diese von den übrigen Waren getrennt und dürfen weder über noch unmittelbar neben den Lebensmitteln aufbewahrt werden. Bezüglich der hierbei weiters zu beachtenden Vorschriften wird auf die Kgl. Allerhöchste Verordnung vom 16. VI. 1895/26. VI. 1901, den Verkehr mit Giften betr., Gesetz- und Verordnungsbl. 1895 S. 267/1901 S. 469 [1]) hingewiesen.

II. Vorschriften über den Verkehr mit Fleisch und Fleischwaren.

§ 22. Für die amtliche Untersuchung des zum Genusse für Menschen bestimmten Fleisches sind die Bestimmungen des Gesetzes, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3. Juni 1900, sowie die hierzu erlassenen Ausführungsbestimmungen und Bundesratsverordnungen maßgebend [2]). Bezüglich der Schlachtung der Tiere kommen die Bestimmungen der Schlacht- und Viehhofordnung und, insoweit Schlachtungen außerhalb des Schlachthofes in Frage sind, die Vorschriften der Beschau- und Aufschlagsordnung vom 31. März 1903 zur Anwendung; auf diese Vorschriften wird außerdem hingewiesen hinsichtlich der Behandlung des aus dem Zollinland in rohem Zustande in die Stadt eingebrachten Fleisches u. s. w. Endlich wird verwiesen auf die Bestimmungen der Freibankordnung vom 31. März 1903.

§ 23. Außerdem unterliegen der Transport, das Lagern, Feilhalten und der Verkauf des Fleisches, der Eingeweide und der Fleischwaren, sowie die Behandlung und Zubereitung dieser Gegenstände der Kontrolle nach Maßgabe der gegenwärtigen Vorschriften.

§ 24. In allen hiesigen Fleischverkaufslokalen darf nur solches Fleisch feilgehalten und verkauft werden, welches nach Maßgabe der Schlacht- und Viehhofordnung und der zu derselben ergangenen Beschauordnung für diesen Zweck beschaut und begutachtet ist und den Tauglichkeitsstempel trägt.

§ 25. Verboten ist:

a) außerhalb der Freibank Fleisch, Eingeweide und sonstige Fleischwaren, welche von unreifen oder nicht vollkommen gesunden Tieren herrühren, feilzuhalten oder zu verkaufen,

b) geschlachtete Tiere aufzublasen oder in aufgeblasenem Zustande feilzuhalten oder zu verkaufen,

c) totes Geflügel, welches nicht zum Wildbret zählt, in ungerupftem Zustande zum Verkaufe auszulegen,

d) Fleisch und Fleischwaren (ausgenommen Fische), Geflügel oder Wildbret unmittelbar auf Eis zu legen.

§ 26. Personen, welche sich mit der Bedienung des Publikums mit Fleisch und Fleischwaren befassen, müssen mit hellem, waschbaren Überkleid, oder wenigstens mit einer weißen Schürze mit breitem Brustlatz und bis über die Ellbogen reichenden Überärmeln aus hellem, waschbaren Stoffe ausgestattet sein.

§ 27. Geschäftsräume, welche dem Verkehr mit Fleisch oder der Zubereitung von Fleischwaren dienen, sind mit wasserdichtem, leicht zu reinigendem Boden auszustatten. Die Wände dieser Räume sind entweder mit waschbarem hellen Anstrich zu versehen oder mit einem Belage von Mettlacher Platten oder ähnlichem Material zu verkleiden. Die zum Aufhängen des Fleisches dienenden eisernen Haken, Nägel oder Rahmen müssen rostfrei und gut verzinnt sein, wenn ihre Benützung derart ist, daß sie mit dem Fleische oder der Fleischware in unmittelbare Berührung kommen.

§ 28. Fleisch und Fleischwaren sind in den Straßen der Stadt immer reinlich bedeckt zu tragen und zu fahren. Es ist verboten, sich beim Transport in die für die Aufnahme des Fleisches bestimmte Abteilung des Wagens oder auf das Fleisch selbst zu stellen, zu setzen oder zu legen. Das Auslegen, Aushängen und Aufstellen von Fleisch und Fleischwaren aller Art, abgesehen von ungerupftem Geflügel, Wildbret in der Decke und Wassertieren außerhalb der Verkaufslokale, insbesondere auf offener Straße (mit Ausnahme der Lebensmittelmärkte) ist verboten.

§ 29. Der zum unmittelbaren Verkauf bestimmte Fleischvorrat ist in den Verkaufsräumen so auszulegen, daß er von dem Käufer gesehen und ausgewählt werden kann. Die Preise in den Verkaufsräumen feilgehaltenen Fleisches sind ausgeschieden nach den einzelnen Gattungen (Ochsen-, Rind-, Kalb-, Schwein-, Hammel-, Schaf-, Lammfleisch u. s. w.) in deutlich lesbarer Weise an der Außenseite des Ladens anzuschreiben. Werden für einzelne Fleischqualitäten, wie z. B. Filet, Lende, Koteletts, Stich u. dgl. andere als die gewöhnlichen Preise berechnet, so müssen diese Fleischqualitäten und die Preise hierfür besonders angeschrieben sein. Wenn Ochsen- und Rindfleisch (Stier-, Kuh- und Jungrindfleisch) zugleich feilgehalten

---

[1]) Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1895, S. 428 und 1901, S. 782. — [2]) Desgl. 1902, besondere Beilage zu No. 24/25, und 1903, S. 615—619.

wird, so sind beide Fleischgattungen gehörig von einander zu sondern. Es ist verboten, an **der Tafel** den Preis für Ochsenfleisch auszuzeichnen, wenn solches nicht zum Verkaufe vorrätig **ist. Metzger**, welche nicht selbst Ochsen schlachten, Ochsenfleisch aber auf anderem Wege **erwerben** und zum Verkaufe bringen, bezw. solches Fleisch an der Preistafel auszeichnen, **müssen** sich über diese Erwerbung durch eine entsprechende Bestätigung des Verkäufers mit **Datum** und Gewichtsangabe ausweisen können.

§ 30. In gleicher Weise, wie vorstehend bestimmt, sind auch auf den an Kunden hinauszugebenden sog. Fleischzetteln (Fleischlieferscheinen), welche Qualität, Gattung, Gewicht und Preis des verabreichten Fleisches auszuweisen haben, die vorgenannten Fleischgattungen gesondert auszusetzen und ist für jede gesondert der Preis nebst Gewicht aufzuzeichnen.

§ 31. Die Metzger sind verpflichtet, auf Verlangen das von ihnen feilgehaltene Fleisch in Stücken bis gum Mindestgewicht von 150 g zu verkaufen, ausgenommen bei den in der Regel nur in größeren Quantitäten zur Abgabe gelangenden Stücken, wie z. B. Lendenbraten und Filet, Gratstücke, Schlegel.

§ 32. Zuwagen dürfen beim Kalb-, Schaf-, Ziegen- und Schweinefleisch zu allen Fleischteilen, beim Ochsen- und Rindfleisch nur zu den Lendenbraten, Gratstücken, dem Filet, den Rosenstücken und dem ausgelösten Brustkern, den Schorippen, den Scherzeln, den langen Schweifstücken, den Bauchschlampen, dem dünnen Nabel, den Weichen, den dicken und den dünnen Zwerchrippen verabreicht werden.

§ 33. Als Zuwage gelten jene Fleisch- oder Knochenstücke, welche nicht dem gekauften Fleischstücke angehören; sie darf bei allen Fleischgattungen nicht mehr als ein Fünftel des Gesamtgewichtes betragen. Als Zuwage dürfen nur Fleisch- oder Knochenstücke der nämlichen Gattung abgegeben werden, beim Ochsen- und Rindfleisch auch Kopfknochen, sowie auf ausdrückliches Verlangen des Käufers auch die Knochon vom Knie abwärts. Beim Kalbfleisch dürfen als Zuwage nur der Kopf und die Haxe verwendet werden, wogegen die Kälberfüße stets als solche für sich verkauft werden müssen. Das Ankaufen von Knochen und Fleischteilen aus Schweinemetzgereien oder anderen Geschäften behufs Abgabe als Zuwage ist verboten.

§ 34. Die Metzger sind verpflichtet, die vom Magistrate zu diesem Behufe hergestellten Auszüge aus gegenwärtiger ortspolizeilicher Vorschrift in ihren Verkaufslokalen auf eine gut sichtbare Weise anzuschlagen.

§ 35. Metzger, welche Fleisch von Pferden, Hunden u.s.w. oder solches Fleisch enthaltende Zubereitungen feilhalten, müssen der Bezeichnung „Metzger" den Namen der einschlägigen Tiergattung voransetzen (z. B. Pferdemetzger oder Pferde- und Hundemetzger).

§ 36. Fleisch und Fleischwaren von Pferden, Hunden u. s. w. sind entsprechend abgesondert feilzuhalten und zu verkaufen; es ist verboten, solches Fleisch mit anderen Fleischgattungen im gleichen Raume bereit zu halten, soferne es sich nicht um Verwendung dieser letzteren zur Bereitung von Pferdefleisch- u.s.w. Fabrikaten handelt. Alle Räume, in welchen Fleisch solcher Tiere oder Fleischwaren, zu deren Herstellung solches Fleisch verwendet wird, feilgehalten oder verkauft werden, sind durch eine diesbezügliche, von der Straße aus deutlich sichtbare Aufschrift kenntlich zu machen (Pferde- u s.w. Metzgerei).

III. Vorschriften über den Verkehr mit Milch.

A. Im Allgemeinen.

§ 37. Sämtliche Milchviehbesitzer und Milchhändler, welche direkt an Konsumenten in München Milch zu verkaufen beabsichtigen, müssen vor Beginn des Milchverkaufes die Art und Weise, wie sie die Milch dahier verleitgeben wollen, beim einschlägigen Bezirksinspektor zur Anzeige bringen und hierbei die Verkaufsstätte genau bezeichnen; hierbei ist es gleichgültig, ob der Milchviehbesitzer oder Milchhändler hier oder auswärts wohnt. Milchhändler haben auf Verlangen den Aufsichtsorganen jederzeit die Bezugsquelle der Milch zu nennen. Jede Änderung, welche sich in der Verkaufsweise oder der Verkaufsstätte der Milch ergibt, sowie auch die gänzliche Geschäftsaufgabe ist durch den Inhaber sofort beim einschlägigen Bezirksinspektor anzuzeigen.

§ 38. Die für den Verkehr mit Milch bestimmten Räumlichkeiten dürfen hierfür erst benützt werden, nachdem sie auf ihre Tauglichkeit für diesen Zweck durch die städtischen Aufsichtsorgane geprüft worden sind und der Magistrat die Benützung genehmigt hat. Diese Räume müssen den oben in den allgemeinen Bestimmungen über die Verkaufs- und Aufbewahrungslokale überhaupt gestellten Anforderungen durchaus entsprechen, jedoch mit dem Abmaße, daß der Zugang zum Verkaufslokale auch vom Hofe aus stattfinden darf und daß dasselbe nicht direkt an der Straße gelegen sein muß. Ferner müssen die Verbindungstüren zu Räumen, welche nicht für den Verkauf oder die Aufbewahrung der Milch dienen, mit selbsttätigen Türschließern versehen sein. Pendeltüren können nicht zugelassen werden. Die Wände des Milchverkaufslokales müssen bis zur Höhe von 2 m mit waschbarem Anstrich versehen oder mit einem Belage von Mettlacher Platten oder ähnlichem Material verkleidet sein. Der Fußboden muß fugendicht und leicht zu reinigen sein. Das Milchverkaufslokal muß mit einer entsprechenden Vorrichtung für die Abkühlung der Milch und mit einem richtig zeigenden Thermometer ausgestattet sein. Außerdem muß dasselbe eine ausreichende Lüftungsvorrichtung besitzen.

§ 39. Von Bereitstellung eines eigenen Milchverkaufs- und Aufbewahrungsraumes im Sinne des vorhergehenden Paragraphen wird für den Fall abgesehen, daß der Verkauf der Milch unmittelbar nach ihrer Gewinnung direkt vom Stall weg erfolgt.

§ 40. Neben der Milch dürfen im gleichen Lokale nur noch Brot, Butter, Butterschmalz, frischer Topfen, Honig in verschlossenen Gläsern und ausgepackte Eier aufbewahrt, feilgehalten und verkauft werden und zwar in einem derart beschränkten Maße, daß hierdurch der Charakter des Milchgeschäftes als solches nicht verdrängt wird.

§ 41. Das Ausschenken der Milch auf den Straßen und Plätzen der Stadt sowie auf Treppen, in Hauseingängen und Höfen ist verboten. Ausnahmen von dieser Bestimmung kann der Magistrat dann zulassen, wenn durch geeignete Vorkehrungen Gewähr dafür geboten ist, daß die Milch beim Ausschenken keine nachteilige Veränderung erleidet. Die Zustellung der Milch an die Abnehmer darf nur in geschlossenen Gefäßen erfolgen.

§ 42. Milch darf nur in reinen Gefäßen aus stark verzinntem oder emailliertem Eisenblech, glasiertem Ton, weißem oder halbweißem Glase ausgemessen, versandt oder aufbewahrt werden. Die Verwendung von Gefäßen, deren Innenseite schadhaftes Email, abgesprungene Glasur, abgenützte Verzinnung aufweist, sowie von Gefäßen, welche sonstwie Beschädigungen haben, durch welche die genügende Reinigung erschwert wird, ist verboten.

§ 43. Außerhalb der Stadt gewonnene Milch darf nur in Gefäßen eingeführt werden, die am Orte der Gewinnung derart verschlossen worden sind, daß ein unbefugtes Öffnen und Wiederverschließen leicht zu erkennen ist. Das gleiche gilt für den Transport von Milch, die innerhalb der Stadt gewonnen ist, soferne sie nicht unmittelbbr an Verbraucher abgegeben wird.

§ 44. Jeder Milchproduzent, der Milch in den Verkehr der Stadt bringt, hat auf den Versandgefäßen eine Aufschrift anzubringen, die seinen Vor- und Zunamen, sowie Wohnort oder den Namen und Sitz der Gutsverwaltung, Genossenschaft u. dergl. angibt.

§ 45. Zum Abdichten von Gefäßverschlüssen darf kein Stoff verwendet werden, der Milch aufsaugt oder sonstwie geeignet ist, auf die Milch nachteilig einzuwirken.

§ 46. Milch aus verschiedenen Stallungen darf nicht zusammengemischt eingeführt werden. Ausnahmen hiervon werden vom Stadtmagistrat München für Vereinigungen von Produzenten zugelassen, wenn und insolange dieselben infolge ihrer Organisation und entsprechender Überwachung Gewähr für Lieferung gesunder und unverfälschter Milch bieten.

§ 47. Von auswärts gelieferte Milch darf bei ihrem Eintreffen in der Stadt nicht wärmer als +20° C sein. Die zum Verkaufe in der Stadt bestimmte Milch muß sofort durch Abkühlung auf eine Temperatur von höchstens +17° C gebracht werden und darf während der ganzen Zeit ihrer Aufbewahrung keine höhere Temperatur mehr erlangen.

§ 48. Unter der Bezeichnung Milch oder Vollmilch darf nur das durchmischte volle Gemelke von einer oder mehreren Kühen in Verkehr gebracht werden. Die zum Verkaufe bereit gehaltene Milch muß vor jedesmaliger Abgabe eines Quantums aus derselben durch Umrühren genügend durchmischt werden. Milch darf nicht zuerst in Rahm und entrahmte Milch getrennt und dann wieder zusammengemischt werden. In irgend einer Art erhitzte (pasteurisierte, sterilisierte u.s.w.) Milch muß entsprechend bezeichnet, auch muß auf den Gefäßen angegeben sein, an welchem Tage die Erhitzung stattgefunden hat.

§ 49. Milch darf nur in einem solchen Zustande der Reinheit in Verkehr gebracht und feilgehalten werden, daß nach einstündigem ruhigen Stehen eines Viertelliters Milch in einer Glasflasche mit ebenem Boden sich kein sichtbarer Bodensatz abscheidet.

§ 50. Das Abrahmen der Milch durch Blasen mit dem Munde und das Abstreifen des Rahmes mit dem Finger ist verboten.

B. Im besonderen für Kinder- und Vorzugsmilch.

§ 51. Als Kindermilch, Säuglingsmilch, Vorzugsmilch oder mit ähnlichen Namen, durch welche der Glaube erweckt wird, die Milch sei in gesundheitlicher Beziehung der gewöhnlichen Milch vorzuziehen, darf nur rohe Vollmilch bezeichnet werden, welche den nachfolgenden Anforderungen entspricht.

Wer solche Milch einführen, feilhalten oder verkaufen will, hat dies dem Stadtmagistrate anzuzeigen.

Über von auswärts eingeführte Milch der in Absatz 1 bezeichneten Art ist amtlicher Nachweis darüber beizubringen, daß den Anforderungen gegenwärtiger Vorschrift Genüge getan ist. Nur denjenigen Milchproduzenten kann die Lieferung von Kinder- und Vorzugsmilch gestattet werden, welche Mischmilch von mindestens 4 Kühen liefern können.

§ 52. Kindermilch darf nur von Kühen gewonnen werden, welche noch mindestens 3 l Milch täglich geben oder welche seit mindestens 14 Tagen abgekalbt haben. Die für die Gewinnung von Vorzugsmilch bestimmten Kühe sind getrennt zu stellen und als Kindermilchkühe entsprechend zu bezeichnen.

§ 53. Die Stallungen, Verarbeitungs- wie Aufbewahrungsräume müssen allen hygienischen Anforderungen entsprechen und mit genügenden Mengen reinen Wassers versorgt sein.

§ 54. In den Stallungen, in welchen sich Kindermilchkühe befinden, dürfen nur so viele Tiere eingestellt werden, als von dem beaufsichtigenden Tierarzte für zulässig erklärt wurde. In solchen Stallungen dürfen Schweine, Ziegenböcke und Geflügel nicht gehalten werden. Es

dürfen nur solche Kühe — gleichwie ob sie zur Kindermilchgewinnung bestimmt sind oder nicht — eingestellt werden, deren Gesundheit durch die Untersuchung des beaufsichtigenden Tierarztes sicher gestellt ist. Jede auf Grund der Untersuchung eingestellte Kuh ist vom Tierarzt zu kennzeichnen. Wenn der beaufsichtigende Tierarzt es für notwendig erachtet, zur Feststellung des Gesundheitszustandes einer Kuh die Tuberkulinprobe vorzunehmen, so hat der Eigentümer diese auf seine Kosten vornehmen zu lassen.

§ 55. Der Gesundheitszustand der Kühe ist allmonatlich mindestens einmal durch den beaufsichtigenden Tierarzt festzustellen und der Befund in ein Register einzutragen. Jede Erkrankung einer Kindermilchkuh ist unverzüglich dem beaufsichtigenden Tierarzte anzuzeigen. Die Milch solcher Tiere darf nur mit Genehmigung des beaufsichtigenden Tierarztes als Kindermilch verkauft werden.

§ 56. Die Kühe und ihr Stall müssen sorgfältig sauber gehalten werden, gebrauchtes Bettstroh u. dergl. darf als Streu nicht Verwendung finden. Die Beseitigung des Düngers aus dem Stalle darf erst nach dem Melken und nach Entfernung der Milch erfolgen.

§ 57. Wenn begründeter Verdacht besteht, daß das verabreichte Futter nachteilig auf die Gesundheit der Kühe oder auf die Milch wirkt, ist die Fütterung nach der Anweisung des zuständigen Tierarztes zu ändern. Unbedingt ausgeschlossen ist die Verfütterung von nassen Biertrebern, Branntweinschlempe, Baumwollsaatkuchen, Melasse-Mischfutter, solchem Heu, das Samenkapseln von Herbstzeitlosen enthält, sogen. Viehpulvern und von verdorbenem Futter. Der Magistrat behält sich vor, die Verwendung weiterer Futtermittel für Vorzugsmilchkühe zu verbieten.

§ 58. Vor dem Melken muß das Euter gründlich gereinigt und der Schwanz der Kuh festgebunden werden. Der Melker hat unmittelbar vor dem Melken die Hände und Vorderarme gründlich mit Seife und Wasser zu waschen und mit einem reinen Handtuche zu trocknen, ferner eine saubere Schürze anzulegen. Während des Melkgeschäftes sind die Ärmel aufgestülpt zu lassen. Beim Reinigen des Euters und beim Melken muß für ausreichende Beleuchtung gesorgt sein. Der Melkschemel und der Melkkübel müssen auf das sauberste gereinigt sein. Die ersten Striche aus jeder Zitze sind auf den Boden zu melken.

§ 59. Sofort nach dem Melken muß die Milch außerhalb des Stalles geseiht und unter +13° C abgekühlt werden. Seihtücher müssen nach jedesmaligem Gebrauche gründlich abgebürstet und ausgekocht, Wattefilter dürfen nicht wieder verwendet werden.

§ 60. Die Vorzugsmilch muß abgesondert von anderer Milch gereinigt, gekühlt und aufbewahrt werden.

§ 61. Mit der Gewinnung, Behandlung und Abfüllung der Milch dürfen nur solche Personen beschäftigt werden, welche gesund, insbesondere frei von Lungentuberkulose und eitrigen Affektionen sind. Die Melker müssen überdies frei sein von Geschlechts- und Hautkrankheiten. Im Falle akuter eigener oder infektiöser Erkrankung eines Hausgenossen (besonders Typhus, Diphtherie, Scharlach, Ruhr) sind die bei der Gewinnung, Behandlung und Abfüllung der Milch beschäftigten Personen hiervon auszuschließen und der Arzt sofort durch den Stallbesitzer zu verständigen. Gleichzeitig ist seitens des letzteren Vorsorge dafür zu treffen, daß diese Personen mit der gewonnenen Milch nicht in Berührung kommen. Bei bestehendem Verdacht auf Vorhandensein einer der vorstehend genannten Krankheiten haben sich die obenbezeichneten Personen auf Aufforderung zu amtsärztlicher Untersuchung zu stellen.

§ 62. Von auswärtigen Produzenten darf Kindermilch nur in Flaschen oder in Kannen aus stark verzinntem Eisenblech ohne Naht und innere Lötstellen in die Stadt eingeführt werden. Kannen und Flaschen mit Kindermilch müssen mit der Aufschrift „Kindermilch" und Angabe der Melkzeit (Morgen-, Mittag- oder Abendmilch) versehen sein und im übrigen den für Marktmilch erlassenen Vorschriften entsprechen.

§ 63. Milch aus verschiedenen Stallungen darf nicht zusammengemischt und als Kindermilch eingeführt, feilgehalten oder verkauft werden. Ebenso ist verboten, Morgen-, Mittag- und Abendmilch miteinander zu vermischen.

§ 64. Händler dürfen von auswärts bezogene Kindermilch nur unmittelbar nach dem Eintreffen auf Flaschen füllen. Wird dazu ein Flaschenfüllapparat benützt, so ist dieser vor jedesmaligem Gebrauch mit heißer Sodalauge und darauf mit heißem Wasser gründlich zu reinigen. Die Flaschen sind sofort nach dem Füllen derart zu kühlen, daß die Milch innerhalb einer halben Stunde auf mindestens +13° C abgekühlt ist.

§ 65. In der Stadt gewonnene Kindermilch muß am Gewinnungsort selbst unmittelbar nach dem Melken und Seihen in Flaschen abgefüllt werden; doch darf sie, ebenso wie von auswärts eingeführte Kindermilch, an Anstalten, die Milch trinkfertig zubereiten, auch in Kannen der in § 62 angegebenen Art abgegeben werden.

§ 66. An Konsumenten darf Kindermilch nur in reinen Flaschen aus weißem oder halbweißem Glase abgegeben werden.

§ 67. Die Flaschen müssen flüssigkeitsdicht verschlossen, deren Verschluß muß gegen unbefugtes Öffnen versichert sein; auch müssen sie eine Aufschrift haben, die angibt: den Namen und Wohnort des Verkäufers, den Tag, an dem die Milch gemolken wurde und die Tageszeit, ob morgens, mittags oder abends.

§ 68. Von auswärtigen Milchproduzenten gelieferte Kindermilch darf beim Eintreffen

in der Stadt nicht wärmer als +15° C sein. In der Stadt feilgehaltene Kindermilch darf während der ganzen Zeit der Aufbewahrung keine höhere Temperatur als +13° C haben und an die Haushaltungen mit keiner höheren Temperatur als +15° C abgeliefert werden.

IV. Vorschriften über den Verkehr mit Brot, Mehl und Hülsenfrüchten.

A. Brot.

§ 69. Es ist verboten, Brot und Brotwaren, welche ganz oder teilweise aus übelriechendem Mehle gebacken wurden, oder nicht ausgebacken, verbrannt, von ekelerregender oder fadenziehender Beschaffenheit sind, feilzuhalten und zu verkaufen. Als Streumehl darf nur gutes, reines Mehl verwendet werden. Das Bestreichen der Maschinen und Backunterlagen mit sogenanntem Brotöl (Vaselin, Steinöl) ist verboten. Unmittelbar vor der Bearbeitung ist das Mehl zu sieben. Brot, welches bereits in fremden Händen sich befunden hat und zum Verkauf ausgelegt war, darf vom Bäcker oder Brothändler nicht mehr zurückgenommen und anderweitig verkauft werden.

§ 70. Brot, welches ausschließlich zur Nahrung für Tiere ausgebacken wird, muß das Zeichen eines Pferdekopfes aufgedrückt erhalten.

§ 71. Die Bäcker und Brothändler haben jeweils das Gewicht der nach festem Preissatze und den Preis der nach festem Gewichtssatze ausgebackenen Brotsorten an oder in ihrem Verkaufslokale auf eine für die Käufer sichtbare und deutliche Weise anzuschreiben.

B. Mehl und Hülsenfrüchte.

§ 72. Die Mehlhändler haben die Preise ihrer Verkaufsgegenstände an oder in ihren Verkaufslokalen auf eine für die Käufer auffällig sichtbare und deutliche Weise anzuschlagen oder anzuschreiben.

§ 73. Mehl, Gries, Hülsenfrüchte u.s.w. dürfen nur in vollkommen trockenen und luftigen Räumen aufbewahrt werden. Ihre Behälter sollen, soweit tunlich, immer in zweckentsprechender Weise bedeckt sein. Mehlsäcke dürfen auch in Lagerräumen nicht unmittelbar auf den Boden gestellt werden.

§ 74. Gegenwärtige Vorschriften gelten auch für Mühlenbesitzer und deren Niederlagen, sowie die sonstigen Mehlverkäufer.

V. Vorschriften über den Verkehr mit Bier.

A. Faßbier.

§ 75. Es ist verboten, Bier, welches abgestanden, schal, unrein, trübe, sauer oder von ekelerregendem Geschmack, Geruch oder Aussehen ist, ferner sogen. Tropfbier oder Bier, welches in den den Gästen vorgesetzten Gefäßen stehen geblieben ist, auszuschenken. Desgleichen ist es verboten, derartiges Bier in den Schanklokalen aufzubewahren, feilzuhalten oder zum Zwecke des Ausschankes in Flaschen oder Fässer zu füllen.

§ 76. Es ist verboten, beim Ausschank des Bieres von den Schankgefäßen den Schaum mit dem Munde abzublasen.

§ 77. Die zum Zumessen des Bieres dienenden sog. Schankgatzen müssen nach Gebrauch stets derart umgestürzt werden, daß ein allenfalls darin befindlicher Bierrest leicht auslaufen kann. In dieser Lage sind die Gatzen bis zu ihrer Wiederbenützung zu belassen; ihre Verwendung als Unterständer für den Faßhahn bezw. zum Auffangen des Tropfbieres ist verboten.

§ 78. Es ist verboten, zum Ausschank von Bier Spritzhähne, Quirle, Bierspritzen, Bierpumpen oder Pressionen irgend welcher Art zu verwenden. Ist mit Rücksicht auf die besonderen Verhältnisse eines Geschäftsbetriebes die Verwendung von Kohlensäuredruckvorrichtungen unentbehrlich und bestehen gegen die betreffenden Apparate keine Bedenken, so kann der Magistrat eine Ausnahme von vorstehendem Verbote zugestehen.

§ 79. Die Gattung und Qualität des Bieres, sowie der hierfür festgesetzte Preis müssen in deutlicher und auffällig sichtbarer Weise sowohl an der Gassenschenke, als auch in sämtlichen Gastlokalen angeschlagen oder angeschrieben sein. Die Lieferscheine (Bierzettel der Brauereien) müssen die Gattung des gelieferten Bieres (Sommer-, Winterbier u. s. w.) ersehen lassen; diese Lieferscheine sind dem kontrollierenden Beamten auf Verlangen vorzuzeigen.

§ 80. Bei jeder Schenke muß laufendes Wasser vorhanden und auch den Gästen leicht zugänglich sein.

B. Flaschenbier.

§ 81. Die Abfüllung des Bieres, sowie die Aufbewahrung und Reinigung der Flaschen darf nur in hiezu geeigneten Räumlichkeiten geschehen, welche von allen mit diesem Zwecke unverträglichen Gegenständen frei zu halten sind, und mit den nötigen Einrichtungen versehen sein müssen.

§ 82. Flaschen, in welchen sich zuvor Petroleum, stark riechende, ätzende und andere ungenießbare Flüssigkeiten befunden haben, ferner Flaschen, welche am Rande beschädigt oder zersplittert sind, und infolgedessen den Ansatz von Schmutz begünstigen, dürfen zur Abfüllung von Bier nicht verwendet werden.

§ 83. Unmittelbar vor der Füllung sind die Flaschen einer gründlichen und sorgfältigen Reinigung zu unterstellen. Die Verwendung von Bleischrot hierzu ist verboten. Das bei der

Spülung zurückbleibende Wasser ist durch Stürzen der Flaschen über geeignete Gestelle zum Ablauf zu bringen.

§ 84. Der Flaschenverschluß muß luftdicht sein. Die Verwendung schadhafter oder hartgewordener Gummiringe zur Dichtung des Verschlusses ist verboten. Vor jeder Neufüllung der Flaschen sind Gummiringe, Korken oder andere Flaschenverschlüsse entsprechend und gründlich zu reinigen.

§ 85. Das Flaschenbier muß bei einer Temperatur von nicht mehr als + 8° C aufbewahrt werden. In dem Aufbewahrungsraum muß ein richtig zeigendes Thermometer vorhanden sein.

VI. Vorschriften über den Verkehr mit Limonaden, Brauselimonaden, künstlichem Mineralwasser, sog. alkoholfreien Getränken und Speiseeis.

§ 86. Zur Herstellung von Limonaden, Brauselimonaden, künstlichem Mineralwasser, sog. alkoholfreien Getränken und Speiseeis u. s. w. darf nur reines, einwandfreies Trinkwasser verwendet werden. Insoferne das Wasser nicht aus der öffentlichen Wasserleitung entnommen wird, ist magistratische Genehmigung zur Verwendung der Wasserbezugsquelle erforderlich.

§ 87. Die Verwendung sog. Kugelflaschen für die bezeichneten Getränke ist verboten.

§ 88. An allen Gefäßen, die zur Aufbewahrung der Getränke, Säfte u. s. w. dienen, oder in welchen die Getränke selbst zur Abgabe gelangen, sind Aufschriften anzubringen, welche den Inhalt bezw. dessen Zusammensetzung in einer jeden Zweifel ausschließenden Weise kennzeichnen.

§ 89. Im übrigen finden die §§ 81—84 sinngemäße Anwendung.

VII. Hausierhandel mit Lebensmitteln.

§ 90. Es ist verboten, Nahrungs- und Genußmittel, mit Ausnahme von Obst- und Gemüse, ohne vorherige Bestellung durch Herumtragen von Haus zu Haus feilzubieten.

VIII. Geschäftsanmeldung.

§ 91. Wer Nahrungs- und Genußmittel gewerbsmäßig herstellt oder verkauft, ist verpflichtet, den Geschäftsbeginn bei dem zuständigen Bezirksinspektor innerhalb 3 Tagen anzumelden. Hierbei sind die für den Geschäftsbetrieb in Betracht kommenden Räumlichkeiten und der Geschäftsinhaber genau zu bezeichnen. Die gleiche Verpflichtung ist zu erfüllen, wenn ein bereits bestehendes Geschäft in andere Räumlichkeiten verlegt wird. Die in § 14 der Reichsgewerbeordnung vorgeschriebene Anzeige wird durch diese Anmeldung nicht ersetzt.

IX. Übergangs- und Vollzugsbestimmungen.

§ 92. Gegenwärtige ortspolizeiliche Vorschrift tritt mit dem dreißigsten Tage nach ihrer Veröffentlichung in der Münchener Gemeindezeitung in Kraft; ausgenommen hiervon sind die Bestimmungen der §§ 43 und 46 Abs. 1, welche am 1. Januar 1907, und des § 47, welche am 1. Oktober 1907, sowie des § 87, welche am 1. Oktober 1908 in Wirksamkeit treten.

§ 93. Die Bestimmungen in § 7 Abs. 5, insoweit dieselben auf die an die Verkaufslokale sich anschließenden und mit diesen verbundenen Räumlichkeiten Bezug haben, sowie des § 40 treten für neu zu eröffnende Geschäfte sofort, für die gegenwärtig schon bestehenden am 1. Oktober 1907 in Wirksamkeit.

§ 94. Durch gegenwärtige ortspolizeiliche Vorschrift werden aufgehoben:

Die ortspolizeiliche Vorschrift vom 12. Januar 1892 über den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln, sowie die hierzu erlassenen Ergänzungen vom 17. November 1896, 7. Januar 1898 und 17. September 1901, ferner die ortspolizeiliche Vorschrift vom 29. Dezember 1899 [1]) über den Verkauf von Kindermilch. *K. v. Buchka.*

Mehle und Backwaren.

Königreich Sachsen. Stadt Dresden. **Bekanntmachung**, betr. den Verkauf von Zucker-Backwerken u. dergl., die mit metallenen Einlagen versehen sind. Vom 18. Juli 1902. (Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1907, **31**, 24.) — Wie neuerdings wieder wahrgenommen ist, werden hier Gegenstände von Zuckerbackwerk oder Schokoladenmassen — Figuren, Trompeten, Tiere, Vögel, Käfer u. dergl. —, welche mit metallenen Einlagen versehen werden, hergestellt und in den Verkehr gebracht. Da solche Gegenstände Kindern, denen sie als Spielzeug oder zum Genusse überlassen werden, sehr leicht gefährlich werden können und auch bereits zu lebensgefährlicher Gesundheitsschädigung eines Kindes, welches beim Verzehren des Backwerkes das Messingblättchen mit verschluckt hatte, geführt haben, so warnen wir hiermit in Erneuerung bezw. Abänderung unserer Bekanntmachung vom 10. Juni d. J. wiederholt vor der Überlassung derartiger Zucker- oder Schokoladenwerkskörper an Kinder und erneuern auch das Verbot der Herstellung, sowie des Verkaufens und des Feilhaltens derartiger Gegenstände. Zuwiderhandlungen werden außer mit Einziehung der Gegenstände mit Geldstrafe bis zu 60 Mk., eventuell mit Haft geahndet werden. *K. v. Buchka.*

---

[1]) Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1900 S. 925.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Zwölfte ordentliche Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands e. V. Die diesjährige Hauptversammlung des Verbandes fand am 19. bis 22. September in Goslar statt. An der ersten Sitzung, welche am Freitag im „Hotel Hannover" stattfand, nahmen Mitglieder des Verbandes aus allen Teilen Deutschlands teil und es wohnten ferner den Verhandlungen als Ehrengäste bei die Herren Ober- und Geh. Baurat Farwick als Vertreter des Herrn Ministers für öffentliche Arbeiten in Berlin, Prof. Dr. Heyn vom Königl. Preußischen Material-Prüfungsamte in Groß-Lichterfelde, Prof. Dr. Sonne von der Großherzogl. Prüfungsstelle für Handel und Gewerbe in Darmstadt, Dr. Demuth, Syndikus der Handelskammer zu Berlin, Bürgermeister von Garßen, Bürgervorsteher Schirmer und Stadtsyndikus Quensell von Goslar. Ferner waren als Vertreter befreundeter Verbände anwesend Dr. Woy-Breslau für den Verein deutscher Chemiker, und Dr. Freese-Hannover für dessen Bezirksverein Hannover, Dr. Popp-Frankfurt a. M. für die Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker und Dr. Filsinger-Dresden für die Vereinigung öffentlicher analytischer Chemiker Sachsens. Nach der Begrüßung der Gäste wies der Verbands-Vorsitzende Hofrat Dr. Forster-Plauen in seiner Eröffnungsrede unter anderem auf die Gefahren hin, welche die sozialpolitische Gesetzgebung den freien Berufsständen zu bringen geeignet sei. Namentlich die Monopolisierung des Untersuchungswesens schwebe wie ein Damokles-Schwert über den Häuptern der Verbandsangehörigen. Er schloß seine Ansprache mit einem Hoch auf Se. Maj. den Kaiser, welches begeisterte Zustimmung fand. Im Anschluß hieran sprach der stellvertretende Vorsitzende Dr. Treumann-Hannover über einige Standesfragen, welche gegenwärtig im Vordergrund des Interesses der Standesgenossen stehen. Der Vorsitzende fügte ergänzend hinzu, daß der selbständige öffentliche Chemiker unter allen Umständen zu vermeiden habe, die Basis des Sachverständigen zu verlassen, und kündete an, daß der Verbandsausschuß in Beratungen über die sozialpolitische Fürsorge der Angestellten eingetreten sei. Es fanden ferner Vorträge und Debatten über die folgenden Gegenstände statt: Dr. Woy-Breslau: Kritische Besprechung der Erfahrungen mit der Breslauer Grundwasserversorgung; Dr. Kayser-Nürnberg: Zur Bestimmung des Gehaltes an Farbstoffen im Safran; Dr. Vaubel-Darmstadt: Die Milchkontrolle in Darmstadt; Dr. Herzfeld-Berlin: Neues vom Terpentinöl und Terpentinöl-Ersatzmitteln; Wimmer-Bremen: Coffeinfreier Kaffee; Dr. Hundeshagen-Stuttgart: Rationelle Formeln zur Bestimmung und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verfahrens für die chemische Reinigung von Betriebswässern; Dr. Wagner-Sondershausen: Vergleich der Gehaltsbestimmungen von Lösungen mittels des spezifischen Gewichtes und des Zeiß'schen Eintauchrefraktometers. Abends fand ein Festessen im Hotel Hannover statt. Die Sitzung am Sonnabend war der Erledigung der geschäftlichen Angelegenheiten des Verbandes und Wahlen gewidmet, worauf eine gemeinsame Wanderung nach dem Steinberge vorgenommen wurde. Eine Wagenfahrt nach Clausthal zur Besichtigung der geologischen Sammlung der Königlichen Bergakademie bildet am Sonntag den Schluß.

Berichtigung.

In der Arbeit von Fr. Prall: Über Eier-Konservierung (Diese Zeitschrift 1907, **14**, 445 bis 481) sind infolge verspäteten Eintreffens der Korrekturabzüge einige Druckfehler stehen geblieben, die hiermit richtig gestellt seien:

S. 447, Zeile 23 von oben lies „Eierlampe" statt „Eierlupe".
„ 459, „ 17 „ „ „ „Der Geschmack der gekochten Eier" statt „Ihr Geschmack".
„ 461, „ 19 „ unten „ „umspült" statt „umspielt".
„ 479, „ 17 „ oben „ „dicke" statt „dichte".

Schluß der Redaktion am 9. Oktober 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 10. 15. November 1907. 14. Band.

Über die Bedürfnisse der Nahrungsmittelgesetzgebung[1]).

Von

Geheimem Medizinalrat Dr. R. Abel-Berlin.

In fast allen Kulturstaaten hat man erkannt, daß die für das Volkswohl so außerordentlich wichtigen Verhältnisse des Lebensmittelverkehrs einer besonderen gesetzlichen Regelung bedürfen, weil die allgemeinen gesetzlichen Vorschriften für die Bestrafung von Körperverletzung und Betrug nicht genügen, um Schädigungen des Volkes im Lebensmittelverkehr zu verhüten.

Eine dreifache Aufgabe ist es, die sich die Nahrungsmittelgesetzgebung als Ziel zu setzen hat:

1. Verhinderung von Gesundheitsschädigungen durch die Nahrungsmittel des Handels.
2. Abwehr von Beeinträchtigungen der Volksernährung durch Nahrungsmittel von minderem Nährwert.
3. Verhütung wirtschaftlicher Benachteiligung der Nahrungsmittelkäufer durch den Verkehr mit nachgemachten, verfälschten, verdorbenen, überhaupt minderwertigen Lebensmitteln.

Was zur Vermeidung von Gesundheitsschädigungen durch Nahrungsmittel zu geschehen hat, kann nicht zweifelhaft sein: Gesundheitsschädliche Nahrungsmittel in den Verkehr zu bringen, muß ganz verboten und mit strengen Strafen bedroht werden.

Anders liegt die Sache bei den im Nährwert oder in ihrer sonstigen Beschaffenheit minderwertigen Nahrungsmitteln. Ein Teil von ihnen hat keine Berechtigung als Nahrungsmittel für den Menschen, ist daher vom Verkehr gleich den gesundheitsgefährlichen Nahrungsmitteln auszuschließen. Das klassische Beispiel dafür sind die aus Ton hergestellten Nachmachungen von Kaffeebohnen. Andere Nahrungsmittel dieser Art haben dagegen ihre berechtigte Bedeutung, weil sie wirtschaftlichen Erfordernissen der minderbemittelten Klassen entgegenkommen. Als Beispiel diene die Margarine, die, wie ihre Geschichte lehrt, eine Nachmachung der Butter sein soll und ist. Als solche ist sie heute dem Volke unentbehrlich. Die Nahrungsmittelgesetzgebung kann demnach minderwertige Waren nicht durchweg vom Verkehr ausschließen. Durchsetzen muß sie aber, daß jedes Lebensmittel, das in seinem Nährwert nicht als vollwertig gelten kann, das nachgemacht, verfälscht, verdorben oder irgendwie minderwertig ist, nur in solcher Form und Bezeichnung dem Publikum dargeboten wird, die dem Käufer keinen Zweifel über die Minderwertigkeit der Ware läßt. Damit wird zugleich

---

[1]) Referat, erstattet auf dem XIV. internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie am 22.—29. September 1907 in Berlin.

der erwünschte Nebenerfolg erreicht, daß Treu und Glauben im Geschäftsverkehr gesichert und der redliche Nahrungsmittel-Fabrikant und -Händler gegen die Machenschaften unlauterer Wettbewerber geschützt wird.

Zur Durchführung dieser Grundsätze genügen aber nicht Strafbestimmungen für Verfehlungen gegen sie. Die Gesetzgebung muß weiter gehen. Sie muß auch für eine geregelte amtliche Beaufsichtigung des gesamten Lebensmittelverkehrs sorgen, die Behörden zur Besichtigung der Nahrungsmittelbetriebe, zur Entnahme von Proben bei den Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händlern ermächtigen und die Bereitstellung geeigneter Anstalten für zuverlässige Untersuchung der entnommenen Proben vorsehen.

Wie die Gesetzgebung in den einzelnen Staaten diesen allgemeinen Forderungen zu entsprechen gesucht hat, haben uns die Vorträge über den Stand der Nahrungsmittelgesetzgebung und Überwachung in den verschiedenen Ländern gezeigt. Meine Ausführungen müssen sich darauf beschränken, zu erörtern, nach welchen Richtungen hin sich ein Bedürfnis zur Ergänzung unserer deutschen Nahrungsmittelgesetzgebung geltend gemacht hat. Welche Schlußfolgerungen für die Nahrungsmittelgesetzgebung des Auslandes sich etwa daraus ergeben, das zu beurteilen muß ich, außerstande, die Verhältnisse außerdeutscher Staaten in dieser Beziehung genügend zu übersehen, den Herren Vertretern der ausländischen Staaten überlassen.

Mit Befriedigung können wir von unserer deutschen Nahrungsmittelgesetzgebung sagen, daß sie den wichtigsten Grundsätzen für die Regelung des Nahrungsmittelverkehrs im großen und ganzen gerecht wird. Daß sie in vielen Punkten verbesserungsfähig und verbesserungsbedürftig ist, kann nicht verwundern, wenn man sich daran erinnert, daß das grundlegende Gesetz unserer Nahrungsmittelgesetzgebung, das Gesetz betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879, nunmehr bald 30 Jahre alt ist, daß es den ersten Versuch einer Regelung des schwierigen Gegenstandes in Deutschland darstellt und daß es sich, wie so viele Gesetze, im Laufe der parlamentarischen Verhandlungen wesentliche Abschwächungen der in seinem Entwurfe ursprünglich vorgesehenen Bestimmungen hat gefallen lassen müssen. Bezeichnend für die sorgfältige und weitblickende Vorbereitung des seinerzeit dem Reichstage vorgelegten ersten Entwurfes für ein Nahrungsmittelgesetz ist es, daß mehrere der als Ergänzungen des Gesetzes im folgenden vorzuschlagenden Bestimmungen bereits im ersten Gesetzentwurfe vorhanden gewesen, in den Verhandlungen der gesetzgebenden Körperschaften als zu weitgehend aber gestrichen worden sind.

Ausdrücklich betont werden muß, daß die Ursache für die Schäden und unerfreulichen Erscheinungen, die man auf dem Gebiete des Lebensmittelverkehrs noch beobachtet, nicht allein in Mängeln des Nahrungsmittelgesetzes zu suchen ist. Es lässt sich nicht verkennen, daß das Nahrungsmittelgesetz bisher nicht so vollständig in Anwendung gebracht worden ist, wie es möglich und ratsam gewesen wäre. Von den Kontrollbefugnissen, die das Gesetz den Behörden gibt, ist nicht überall ausgiebig Gebrauch gemacht worden; Preußen z. B. führt erst jetzt eine allgemeine geregelte Nahrungsmittelkontrolle durch. Auch ist die Möglichkeit des Erlasses von Verboten bestimmter Herstellungsarten von Lebensmitteln, sowie über das Feilhalten und Verkaufen von Nahrungsmitteln einer bestimmten Beschaffenheit, wie die Paragraphen 5 und 6 des Gesetzes sie bieten, so gut wie gar nicht benutzt worden, sehr zum Schaden befriedigender Verhältnisse im Nahrungsmittelverkehr.

Festgehalten werden sollte beim weiteren Ausbau unserer Nahrungsmittelgesetzgebung an deren leitenden Gedanken, in einem allgemeinen Gesetze, eben dem Nahrungsmittelgesetze vom 14. Mai 1879, die Grundlagen für die an den Lebensmittelverkehr zu stellenden Forderungen zu geben. Als Ergänzung des allgemeinen Gesetzes besitzen wir einige Sondergesetze für besonders wichtige Nahrungsmittelgruppen, so für den Verkehr mit Fleisch, mit Speisefetten, mit Wein. Wir haben ferner ein paar Gesetze für die Regelung besonders schwieriger oder eigentümlich gearteter Fragen, so für die Verwendung giftiger Farben sowie blei- und zinkhaltiger Geräte im Nahrungsmittelverkehr und für den Verkehr mit Süßstoffen. Die Nahrungsmittelgesetzgebung noch weiter in Einzelgesetze aufzulösen empfiehlt sich nicht, weil dadurch eine unerwünschte Zersplitterung eintreten müßte. Vorzuziehen ist vielmehr Ausgestaltung der Vorschriften des allgemeinen Gesetzes und Regelung weiterer Einzelfragen für bestimmte Nahrungsmittel im Verordnungswege, der vor der Regelung durch Sondergesetze den großen Vorzug hat, daß er schnell zu beschreiten ist und Anpassung an die wechselnden Bedürfnisse des Verkehrslebens leicht gestattet.

Ein wesentlicher Mangel unserer Nahrungsmittelgesetzgebung liegt in dem Umstande, daß bisher die Herstellung von Lebensmitteln und der Handel damit, von wenigen Ausnahmen abgesehen, jedermann ohne weiteres freigegeben ist. Es entspricht das dem Grundsatze der allgemeinen Gewerbefreiheit. Indessen ist dieser Grundsatz bereits für verschiedene Gewerbebetriebe durchbrochen worden. Erinnert sei nur an die Vorschrift im § 33 der Reichsgewerbeordnung, daß zum Betriebe von Gast- und Schankwirtschaft, zum Kleinhandel mit Branntwein und Spirituosen behördliche Erlaubnis nötig ist. Auch in einem Nahrungsmittelgesetze ist bereits für bestimmte Betriebe eine Konzessionspflicht vorgeschrieben, nämlich im Fleischbeschaugesetz vom 3. Juni 1900 (§ 11 und 18) für den Handel mit Pferdefleisch und bedingt tauglichem Fleisch. Derartige vorherige Erlaubniseinholung auch noch für andere Nahrungsmittelbetriebe einzuführen, erscheint vom hygienischen Standpunkte aus als durchaus angezeigt. Wenn man z. B. an die Zustände mancher Milchhandlungen denkt, die in dunklen, schlecht lüftbaren Räumen betrieben werden, wo alle Bemühungen der Polizei, für Ordnung und Reinlichkeit zu sorgen, vergeblich bleiben müssen, so wird man die Forderung, daß für die Eröffnung einer Milchhandlung behördliche Erlaubnis eingeholt werden sollte, gewiß berechtigt finden. Außerhalb Deutschlands bestehen solche Vorschriften übrigens bereits hier und da, so beispielsweise in New-York. Ja man könnte meines Dafürhaltens sogar noch weiter gehen und vom Milchhändler die Beibringung eines Befähigungsnachweises verlangen, eine Forderung, wie sie u. a. in der Versammlung des Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden 1903 von Dunbar bereits aufgestellt worden ist. Sie findet ihre Begründung in den großen gesundheitlichen Gefahren, die bei ungeeigneter Behandlung der Milch im Handel namentlich für das Kindesalter entstehen können. Ähnlicher beschränkender Vorschriften bedarf z. B. auch die Herstellung von Speiseeis und der Straßenhandel damit. Auch hier dienen oft die ungeeignetsten Räume zur Herstellung der z. T. milchhaltigen und daher so leicht zersetzlichen Ware, in einem Falle meiner Beobachtung z. B. die Waschküche einer Lohnwäscherei.

Für andere Nahrungsmittelbetriebe wird zweckmäßig zumindest eine Anmeldung des Betriebes an die Behörde bei der Eröffnung zu verlangen sein, wie sie die Reichsgewerbeordnung in § 35 für verschiedene Gewerbe bereits vorgeschrieben hat, ferner von den Nahrungsmittelgesetzen das Margarinegesetz in § 7 für Margarine- und Kunst-

speisefettfabrikation, das Weingesetz in § 3 No. 3 für die Herstellung von Dessertweinen aus getrockneten Früchten u. dergl. Insbesondere würde die Anzeigepflicht unentbehrlich sein, wenn die später zu erwähnende Ausdehnung der behördlichen Überwachung auf die Fabrikationsstätten Platz greifen soll. Die Stätten der Herstellung von Nahrungsmitteln im Hausgewerbe werden der Behörde oft nur bei Einführung der Anzeigepflicht bekannt werden; ebenso wird nur diese ihr alsbald Kenntnis davon geben, daß eine Zuckerfabrik die Fabrikation von Kunsthonig unternommen, eine Fruchtsaftpresserei amerikanische Äpfelabfälle zu verarbeiten begonnen hat usw.

Beinahe noch notwendiger als die Konzessions- und Anzeigepflicht für bestimmte Betriebe ist die Schaffung der Möglichkeit für die Behörde, erwiesenermaßen unzuverlässigen Personen die Fortführung von Nahrungsmittelbetrieben zu untersagen. In Deutschland kennt auf dem Gebiete des Lebensmittelverkehrs bisher nur die Reichsgewerbeordnung in § 35 die Untersagung des Kleinhandels mit Bier bei wiederholter Zuwiderhandlung gegen gewisse Vorschriften. Ein gutes Muster bietet aber das österreichische Nahrungsmittelgesetz vom 16. Januar 1896 mit seinem § 21 dar, der bei Verbrechen und Vergehen gegen das Nahrungsmittelgesetz schon mit der ersten Verurteilung, bei Übertretungen, soweit fahrlässige Gesundheitsschädigung in Betracht kommt, mit der zweiten Verurteilung die Verhängung eines Verlustes der Gewerbeberechtigung in Verbindung bringen läßt. Ob die Untersagung des Betriebes durch Gerichtsurteil oder Anordnung der Verwaltungsbehörden erfolgen soll, ist eine Zweckmäßigkeitsfrage, die hier nicht zu erörtern ist.

Als weitere Ergänzung unseres Nahrungsmittelgesetzes erscheint eine Bestimmung erforderlich, die das Verfertigen, Feilhalten und Verkaufen minderwertiger Lebensmittel den gleichen Vorschriften unterwirft, wie sie für nachgemachte, verfälschte und verdorbene gelten (§ 10 und 11 des Nahrungsmittelgesetzes). Man muß durchaus verlangen, daß auch die Minderwertigkeit einer echten, d. h. nicht nachgemachten Ware dem Käufer klar erkennbar gemacht wird, wie z. B. beim Kakaopulver die Herstellung aus havarierten Bohnen, bei Graupen die Herstellung einer gebleichten und mit Talkum polierten Ware aus minderwertigem Rohmaterial. Es lassen sich dann auch die Fälle strafrechtlich verfolgen, in denen eine Ware statt einer anderen unter falscher Bezeichnung feilgehalten wird, z. B. statt Provenceröl Erdnußöl, das keine Nachmachung von Provenceröl, sondern eine selbständige Ware ist, und in denen die Tatbestandsmerkmale des Betruges fehlen.

Ein ferneres Bedürfnis unserer Nahrungsmittelgesetzgebung ist die Erweiterung der Befugnisse des Bundesrates zum Erlaß von allgemeinen Verordnungen auf dem Gebiete des Nahrungsmittelverkehrs. In dieser Beziehung hat das Nahrungsmittelgesetz von 1879 überhaupt keine Bestimmungen vorgesehen, dagegen behält es kaiserlicher Verordnung zufolge unter Zustimmung des Bundesrates in § 5 und 6 den Erlaß bestimmter Vorschriften in Verbotsform zum Schutze der Gesundheit vor. Von dieser Ermächtigung ist bisher nur dreimal überhaupt Gebrauch gemacht worden: Für die Beschaffenheit von Petroleum sind Bestimmungen ergangen, Fabrikation und Vertrieb von Maschinen zur Herstellung künstlicher Kaffeebohnen sind verboten und über die Verwendung von Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen sind Vorschriften erlassen worden. Es mag dahingestellt bleiben, aus welchen Gründen die §§ 5 und 6 so wenig benutzt worden sind, obwohl sie doch, wie bei der Beratung des Gesetzes der Abgeordnete Lasker zutreffend sagte, den wesentlichsten und fruchtbarsten Teil des Gesetzes darstellen, weil sie die Möglichkeit

des „elastischen Anschlußes an die wachsenden Bedürfnisse“ liefern. Man kann nur vermuten, daß das Mißliche, das eine Aufhebung der aus § 5 und 6 erlassenen kaiserlichen Verordnungen durch den Reichstag an sich hat, wie sie nach § 7 möglich und bei dem Erlaß der Verordnung über die Verwendung giftiger Farben schon vor deren Inkrafttreten tatsächlich einmal erfolgt ist, die Verwertung der Befugnisse aus diesen Paragraphen beeinträchtigt hat. Nachdem inzwischen in mehreren Sondergesetzen, so im Margarine-, im Wein-, im Fleischbeschaugesetze dem Bundesrate weitgehende Vollmachten zum Erlaß allgemeiner Verkehrsvorschriften auf dem Gebiete des Nahrungsmittelwesens übertragen worden sind, muß es ratsam erscheinen, die Ermächtigungen aus den §§ 5 und 6, erweitert dahin, daß nicht nur Verbote sondern auch Vorschriften gegeben werden können, ebenfalls dem Bundesrate anzuvertrauen und von der Nachprüfung durch den Reichstag in jedem Einzelfalle abzusehen. Als Beleg für die Notwendigkeit einer solchen Regelung sei nur die Frage der Verwendung chemischer Konservierungsmittel angeführt. Sie bedarf allgemein, wie es schon für Fleisch und Fleischwaren geschehen ist, einer Regelung durch den Bundesrat, dessen wohlerwogene Entscheidungen der Beurteilung einer Zufallsmehrheit im Reichstage natürlich ohne schweren Schaden für Nahrungsmittelindustrie, Interessen des Publikums und Rechtsprechung nicht ausgesetzt werden können.

Um die vielbeklagte Unsicherheit der Rechtsprechung, bei der sich der Einfluß der verschiedenen Sachverständigen so oft in ganz wechselnder Weise geltend macht, zu beseitigen, muß der Bundesrat außerdem die Ermächtigung erhalten, bestimmte, für die Gerichte maßgebende Festsetzungen über das, was bei den einzelnen Nahrungsmitteln als normale Beschaffenheit zu gelten hat, zu erlassen und ebenso bestimmte Untersuchungsverfahren aufzustellen, die neben anderen, dem Belieben des Untersuchers anheimgestellten, bei der Prüfung von Lebensmitteln angewandt werden müssen.

Zur Beratung des Bundesrates bei Vorbereitung solcher allgemeinen Anordnungen muß ihm ein sachverständiger Beirat, aus Vertretern der verschiedenen, in Betracht kommenden Wissenschaften und aus solchen der Industrie und des Handels an die Seite gestellt werden. Ich versage es mir, auf diese Fragen des näheren einzugehen, da sie mein hochverehrter Mitreferent, Herr Geheimrat König, zum Gegenstande ausführlicher Besprechung machen wird. Nur möchte ich noch einmal hervorheben, daß meines Erachtens in einer Verordnungstätigkeit des Bundesrates die beste Möglichkeit einer Anpassung der den Nahrungsmittelverkehr regelnden Vorschriften an die wechselnden Verhältnisse des Tages gegeben ist, denen die Gesetzgebung bei ihrer Schwerfälligkeit unmöglich mit der nötigen Schnelligkeit zu folgen vermag.

Unbedingt notwendig ist eine Ausdehnung der den Polizeibehörden in § 2 und 3 des Nahrungsmittelgesetzes zugestandenen Aufsichtsbefugnisse gegenüber dem Nahrungsmittelverkehr. Bisher haben die Polizeibeamten nur das Recht, in die Nahrungsmittelverkaufsstellen einzutreten, um dort nach ihrer Wahl Untersuchungsproben zu entnehmen. Die Aufbewahrungs- und Herstellungsräume dürfen sie nur betreten, wenn der Geschäftsinhaber innerhalb der letzten drei Jahre eine Freiheitsstrafe auf Grund der Nahrungsmittelgesetze erlitten hat, ohne daß sie jedoch ohne weiteres aus diesen Räumen Proben zur Untersuchung zu nehmen befugt sind. Diese Gesetzesvorschriften ziehen den Rahmen der polizeilichen Befugnisse außerordentlich eng und erschweren die Beaufsichtigung des Nahrungsmittelverkehrs ungemein. Für den Händler, der nicht unlängst eine Freiheitsstrafe wegen Nahrungsmittelvergehens erlitten hat, ist es sehr leicht, eine Ware der polizeilichen Kontrolle zu entziehen; er braucht sie nur

statt im Laden in einem als Aufbewahrungsstätte dienenden Nebenraum unterzubringen. Alle Nahrungsmittelfabriken und Werkstätten, auch die oft hygienisch so bedenklichen Arbeitsstätten der Heimarbeiter, entgehen der polizeilichen Nahrungsmittelkontrolle ganz. Es ist aber bekannt, wie schwierig, selbst unmöglich es oft ist, an einer fertigen Ware, z. B. einer Wurst, einer Marmelade, festzustellen, was zu ihr für Material, ob nicht am Ende gar verdorbenes oder gesundheitsschädliches, verarbeitet worden ist. Ebenso bekannt ist, welche namenlose Unsauberkeit nicht eben selten in den Nahrungsmittelwerk- und Gewinnungsstätten — man denke nur an die Kuhställe — herrscht. Eine Überwachung, die wirksam sein soll, darf sich daher auf die Verkaufsräume nicht beschränken. Sie muß für alle Lebensmittel an der Stelle der Gewinnung und Herstellung beginnen, auch auf alle Aufbewahrungsräume sich erstrecken und mit der Berechtigung zur Entnahme von Proben aus allen Räumen und von allen Vorräten, vom Rohstoff bis zum fertigen Erzeugnis verbunden sein. Zudem muß der Betriebsinhaber verpflichtet sein, über alle Geschäftsverhältnisse Auskunft zu geben, soweit er sich nicht durch seine Angaben strafrechtlicher Verfolgung aussetzt. Gewiß erscheint die Forderung so weitgehender Berechtigungen für die Polizeiorgane auf den ersten Blick bedenklich, da sie die Inhaber von Nahrungsmittelbetrieben einer tief in ihre Geschäftsverhältnisse eingreifenden und unter Umständen lästigen Kontrolle unterwirft. Sie ist aber für eine gründliche Überwachung des gesamten Nahrungsmittelverkehrs, wie sie überall und nach einheitlichen Grundsätzen durchgeführt werden sollte, unentbehrlich, im übrigen auch nicht ohne Vorgang: sind doch bereits durch das Margarine- und Weingesetz so weitgehende Überwachungsvorschriften für die diesen Gesetzen unterliegenden Betriebe vorgesehen.

Nicht angängig ist es allerdings, daß die Kontrolle in der bezeichneten Ausdehnung niederen Polizeiorganen übertragen wird. Diesen würde vielfach sowohl der nötige Takt für die nicht leichte Aufgabe wie auch die erforderliche Sachkenntnis mangeln. Es erwächst hier für die Nahrungsmittelchemiker eine neue und wichtige Aufgabe, wie denn überhaupt auch beim jetzigen Umfange schon die Kontrolle in den Nahrungsmittelbetrieben möglichst allgemein in ihre Hände gelegt werden sollte, soweit nicht Ärzte oder Tierärzte nach ihrer fachlichen Vorbildung in erster Linie zuständig erscheinen. Dementsprechend muß aber auch die Schulung der Nahrungsmittelchemiker für ihre praktischen Aufgaben mehr als bisher in den Vordergrund gestellt werden. Ihre Ausbildungszeit muß verlängert und zum überwiegenden Teile in Anstalten, die sich mit der Nahrungsmitteluntersuchung für Zwecke der amtlichen Kontrolle befassen, verbracht werden.

Als Grundsatz für die Nahrungsmitteluntersuchungen zum Zwecke der amtlichen Kontrolle muß gelten, daß sie nur in öffentlichen Anstalten im Sinne von § 17 des Nahrungsmittelgesetzes auszuführen sind, d. h. in Anstalten, die aus öffentlichen Mitteln errichtet sind und unterhalten werden und nur geprüfte Nahrungsmittelchemiker bei der Untersuchung von Lebensmitteln beschäftigen. Derartige Anstalten bieten allein Gewähr für völlig unabhängige Begutachtung der untersuchten Nahrungsmittel. Den nicht beamteten Nahrungsmittelchemikern muß dagegen die Untersuchungstätigkeit im Interesse der Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händler überlassen bleiben, die sich um so mehr steigern wird, je eingehender die amtliche Überwachung des Nahrungsmittelverkehrs sich gestaltet.

Eine große Lücke besteht in unserer Nahrungsmittelgesetzgebung noch insofern,

als sie gegen die Einfuhr gesetzwidriger Lebensmittel genügenden Schutz nicht gewährt. Zollamtliche Untersuchungen der einzuführenden Lebensmittel erfolgen nur insoweit, als die Feststellung ihrer Beschaffenheit für die Berechnung des Zollsatzes von Belang ist. Im übrigen können gesundheitsschädliche und gefälschte Nahrungsmittel ohne weiteres eingeführt werden; selbst das Vereinszollgesetz gestattet nur ihre zeitweilige Ausschließung von der Einfuhr. Erst die inländische Nahrungsmittelkontrolle faßt sie im glücklichen Falle, nachdem sie in den Verkehr gebracht sind. So ist z. B. gefälschte holländische Butter häufig im Inlandshandel gefunden worden. Eine Ausnahme besteht nur für Fleisch und Fette von Säugetieren, die auf Grund des Fleischbeschaugesetzes einer Untersuchung vor Einlaß ins Zollinland unterzogen werden müssen. Es ist dringend nötig, eine ähnliche Regelung auch für andere vom Auslande kommende Lebensmittel einzuführen, indem der Empfänger der Ware im Inland genötigt wird, durch Untersuchung und Gutachten einer staatlichen oder sonstigen öffentlichen Untersuchungsanstalt im Reiche die einwandfreie Beschaffenheit der Ware nachzuweisen.

Neben den bisher erwähnten Erfordernissen unserer Nahrungsmittelgesetzgebung, die durch Änderung des Gesetzes oder Beschlüsse des Bundesrates erfüllt werden können, kommen noch landesrechtliche Vorschriften in Betracht, für deren Erlaß das Nahrungsmittelgesetz ebenfalls Raum läßt. Es zeigt sich da nicht selten, daß Polizeiverordnungen ergehen, die selbst in nahe benachbarten Landesteilen für den gleichen Gegenstand sehr verschiedene Bestimmungen festsetzen. Das ist bisweilen für den Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händler, der mit seiner Ware sich den örtlichen Verhältnissen anpassen muß, äußerst unbequem. Es empfiehlt sich daher, daß von den Centralbehörden der einzelnen Bundesstaaten durch Erlaß von Mustern für Polizeiverordnungen auf dem Gebiete des Nahrungsmittelverkehrs für möglichst einheitliche Regelung gesorgt wird, die natürlich Berücksichtigung besonderer örtlicher Verhältnisse nicht ausschließt.

Als letzter Punkt in der Reihe von Bedürfnissen, die unsere deutsche Nahrungsmittelgesetzgebung zu erfüllen übrig läßt, ist die nicht ausreichende Rücksicht zu erwähnen, die im Nahrungsmittelverkehr den allgemeinen hygienischen Grundsätzen zuteil wird. Es gehört z. B. hierher die Tatsache, daß nicht immer Leute mit ekelhaften, ja selbst ansteckenden Krankheiten von der Herstellung und dem Vertriebe von Lebensmitteln ausgeschlossen werden, ganz besonders aber die immer wieder zu beobachtende große Unreinlichkeit im Nahrungsmittelverkehr, die bei der Aufnahme der Lebensmittel in den Körper des Menschen als hygienisch besonders bedenklich angesehen werden muß. Neben dem Schutze, den das Publikum sich selbst durch Meidung unsauberer Handlungen schaffen muß, sollten auch die Behörden durch Polizeiverordnungen über die Anforderungen der Reinlichkeit und durch Beanstandung unsauberer Zustände und Verfahren bei Gelegenheit der Kontrolle ihre Fürsorge dartun.

Die knapp bemessene Zeit für mein Referat verbietet ein Eingehen auf einige weniger wichtige Fragen und ebenso eine Erörterung, in welchen Beziehungen die einzelnen Ergänzungsgesetze unseres allgemeinen Nahrungsmittelgesetzes besserungsbedürftig sind. Ich beschränke mich auf die vorgebrachten allgemeinen Gesichtspunkte, deren Berücksichtigung durch Ausbau des Nahrungsmittelgesetzes und weitere Ausgestaltung der Lebensmittelüberwachung unsere Nahrungsmittelgesetzgebung, wie ich glaube, noch wesentlich erfolgreicher gestalten wird, als sie es bisher schon war, zu Schutz und Nutz des Allgemeinwohls.

Schlußsätze.

1. Die Nahrungsmittelgesetzgebung soll nicht nur Gesundheitsschädigungen durch die Lebensmittel des Handels verhüten, sondern auch Beeinträchtigungen der Volksernährung und wirtschaftlicher Benachteiligung der Nahrungsmittelkäufer entgegenwirken.

   Zur Erreichung dieser Ziele hat sie das Inverkehrbringen gesundheitsschädlicher Lebensmittel ganz zu verbieten und den Handel mit nachgemachten, verfälschten, verdorbenen und minderwertigen Lebensmitteln, soweit er nicht ebenfalls zu untersagen ist, nur unter der Voraussetzung zu gestatten, daß die nicht vollwertige Beschaffenheit der Nahrungsmittel jedermann klar erkennbar gemacht wird. Sie hat ferner für eine geregelte behördliche Aufsicht über den Nahrungsmittelverkehr Sorge zu tragen.
2. Die deutsche Nahrungsmittelgesetzgebung wird den gekennzeichneten Aufgaben im ganzen gerecht, bedarf aber nach verschiedenen Richtungen hin noch der Ergänzung und des Ausbaues, — weniger durch Sondergesetze für die einzelnen Arten von Lebensmitteln, als durch Ausgestaltung und straffere Durchführung der allgemeinen gesetzlichen Vorschriften für den Nahrungsmittelverkehr.
3. Vom hygienischen Standpunkte erscheint es erforderlich, bestimmte Nahrungsmittelbetriebe, insbesondere den Handel mit Milch, von einer vorherigen behördlichen Genehmigung abhängig zu machen, für andere zumindest vorherige Anmeldung bei der Behörde einzuführen.
4. Ebenso sind Bestimmungen angezeigt, die es der Behörde ermöglichen, erwiesenermaßen unzuverlässigen Personen die Weiterführung von Nahrungsmittelbetrieben zu untersagen.
5. Das Verfertigen, Feilhalten und Verkaufen minderwertiger Lebensmittel sollte den gleichen Vorschriften unterworfen werden, wie sie für nachgemachte, verfälschte und verdorbene gelten.
6. Die Befugnisse des Bundesrates zu Maßnahmen auf dem Gebiete des Nahrungsmittelverkehrs bedürfen der Erweiterung. Namentlich sind ihm die in § 5 und 6 des Nahrungsmittelgesetzes kaiserlicher Verordnung vorbehaltenen Ermächtigungen zu überlassen. Außerdem ist ihm der Erlaß bestimmter, die Gerichte bindender Festsetzungen über die normale Beschaffenheit von Lebensmitteln und die Ermächtigung, bestimmte Untersuchungsverfahren vorzuschreiben, zu übertragen. Zur Beratung des Bundesrates bei Erfüllung dieser Aufgaben ist ein sachverständiger Beirat zu bilden.
7. Die behördliche Überwachung des Nahrungsmittelverkehrs sollte allgemein bei der Gewinnung und Herstellung der Lebensmittel beginnen, sich auch auf alle Aufbewahrungsräume erstrecken und die Berechtigung zur Entnahme von Proben aus allen Räumen und Vorräten umfassen. Den Betriebsinhabern ist Auskunftspflicht über ihre Geschäftsverhältnisse aufzuerlegen.
8. Die behördliche Überwachung des Nahrungsmittelverkehrs ist überall und nach einheitlichen Grundsätzen durchzuführen. Die Nahrungsmittelchemiker sind, namentlich bei Erweiterung der behördlichen Befugnisse gemäß No. 7, in weitestem Maße an der Ausführung der örtlichen Nahrungsmittelkontrolle zu beteiligen; zu dem Ende ist ihre Ausbildung ausgiebiger als bisher zu gestalten. Für amtliche Nahrungsmitteluntersuchungen sollten nur öffentliche

Anstalten im Sinne von § 17 des Nahrungsmittelgesetzes, d. h. aus öffentlichen Mitteln unterhaltene, nur geprüfte Nahrungsmittelchemiker beschäftigende Anstalten dienen.

9. Gegen die Einfuhr gesetzwidriger Lebensmittel aus dem Auslande sind entschiedenere Maßnahmen als bisher durch Ergänzung der Gesetzgebung und Verschärfung der Überwachung zu ergreifen.

10. Für den Erlaß von Polizeiverordnungen auf dem Gebiete des Nahrungsmittelverkehrs sind möglichst einheitliche Grundlagen zu schaffen.

11. Bei der Überwachung des Nahrungsmittelverkehrs ist mehr Wert als bisher auf die Beachtung allgemein hygienischer Grundsätze, zumal auf die Beobachtung von Reinlichkeit zu legen.

Über die Bedürfnisse der deutschen Nahrungsmittelgesetzgebung[1]).

Von

J. König-Münster i. W.

Es liegt in der Natur der Sache, daß eine Gesetzgebung, die sich auf den Handel mit Waren aller Art bezieht, deren Herkommen wie Herstellung Veränderungen unterliegen, deren Begriffe sich also jederzeit ändern können, ein für allemal nicht so dauernd festgelegt werden kann als eine Gesetzgebung, die für begrifflich sich nicht oder kaum ändernde strafbare Handlungen erlassen ist. Auch muß eine solche Gesetzgebung den Verwaltungsbehörden eine gewisse Bewegungsfreiheit in der praktischen Anwendung gewähren. Diese Zugeständnisse müssen erst recht gemacht werden, wenn es sich um eine Gesetzgebung auf einem neuen Gebiete handelt, auf dem, wie bei der deutschen Nahrungsmittelgesetzgebung, weder im In- noch Auslande breitere Erfahrungen über gesetzliche Maßnahmen vorlagen. Aus dem Grunde kann man sich nicht wundern, wenn für das Deutsche Reich das Gesetz betr. den Verkehr mit Ersatzmitteln für Butter vom 12. Juli 1887 durch das Gesetz betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897 ersetzt wurde, und dem ersten Gesetz betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 20. April 1891 das zweite Gesetz vom 24. Mai 1901 folgte und letzteres demnächst noch wieder eine Änderung erfahren wird. Aber im allgemeinen hat das erste deutsche Gesetz betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 mit den Nachtragsgesetzen zu solchen wesentlichen und grundsätzlichen Änderungen bis jetzt keine Veranlassung gegeben[2]). Wenn dennoch über eine nicht genügende Wirkung dieser Gesetze von verschiedenen Seiten geklagt wird, so hat das vorwiegend seinen Grund in der mangelhaften Durchführung

---

[1]) Vortrag, gehalten auf dem XIV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie am 22.—29. September 1907 in Berlin.

[2]) Selbstverständlich konnten in den Nahrungsmittelgesetzen anderer Staaten (z. B. von Österreich-Ungarn, der Schweiz), denen das deutsche Gesetz als Grundlage und Muster diente, manche Schwächen und Mängel, welche dem deutschen Gesetz noch anhaften, vermieden werden.

und den häufig versagenden Ausführungsbestimmungen zu der Gesetzgebung. Dieses möge durch nachstehende Ausführungen näher begründet werden. Am wichtigsten für die Durchführung der Nahrungsmittelgesetzgebung sind:

1. Bestimmte amtlich gültige Begriffserklärungen für die einzelnen Nahrungs-, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände. Denn ebenso wie man bei einer Willenstätigkeit bezw. einer Handlung für die Beurteilung der Frage, ob durch sie ein schädigender Erfolg, sei es infolge eines direkten Vergehens, sei es infolge einer schuldigen Unterlassung gegen eine Gesetzesbestimmung, hervorgerufen ist, den Begriff der Handlung d. h. was alles als solche aufzufassen ist, kennen muß, so ist es auch für die Beurteilung der Frage, ob die Beschaffenheit eines Nahrungs-, Genußmittels oder Gebrauchsgegenstandes gegen die gesetzlichen Bestimmungen verstößt, unbedingt erforderlich, zu wissen, was unter der betreffenden reinen d. h. gesetzlich zulässigen Ware verstanden wird bezw. verstanden werden muß. So selbstverständlich aber diese Forderung ist, so schwierig ist sie in vielen Fällen zu erfüllen. Denn die Auffassungen über die Natur und die Reinheit eines Nahrungs- und Genußmittels sind verschieden und ändern sich mitunter je nach den zeitlichen Markt- wie Herstellungsverhältnissen. Besonders abweichend sind, wie nicht anders erwartet werden kann, die Ansichten der Hersteller von Nahrungs- und Genußmitteln von denen der Verbraucher. Von beiden Seiten liegen jetzt solche Begriffserklärungen vor und es wird lehrreich sein, diese unter sich und gleichzeitig mit denen in benachbarten Ländern (Österreich und Schweiz) an einigen Gegenständen zu vergleichen. Als solche mögen folgende aufgeführt werden:

I. Wurst. Allgemein werden Würste als Zubereitungen aus gehacktem Muskelfleisch bezw. Schlachtabgängen und Fett unter Zusatz von Salz und Gewürzen angesehen. Nur bezüglich des Mehlzusatzes herrschen verschiedene Anschauungen. So lautet u. a. hierüber:

1. Die Vereinbarung deutscher Nahrungsmittelchemiker unter dem Vorsitze des Kaiserl. Gesundheitsamtes[1]):

„Für die Zulässigkeit eines Zusatzes von Stärkemehl (in irgend einer Form) ist die ortsübliche Bereitungsweise maßgebend. Wo ein solcher Zusatz ortsüblich ist, ist er in der Höhe von 2% zu dulden; er sollte aber zur Kenntnis des Publikums gebracht werden."

2. Die Vereinbarung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker[2]):

„Stärke und stärkehaltige Substanzen (mit Ausnahme des Gewürzes) und andere Fleischbindungsmittel sind als Zusätze unzulässig."

3. Der Codex alimentarius austriacus[3]):

„Zur Erzeugung des Wurstbreies finden sämtliche genießbaren Teile der schlachtbaren Haustiere und vegetabilische Ingredienzien verschiedenster Art Verwendung."

---

[1]) Diese Vereinbarungen sind durch eine auf Anregung des Kaiserl. Gesundheitsamtes einberufene Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker getroffen und in 3 Heften (erschienen 1897, 1899 und 1902 im Verlage von Julius Springer in Berlin) niedergelegt.

[2]) Vergl. Schweizerisches Lebensmittelbuch. Im Auftrage des Schweizerischen Departements des Innern bearbeitet vom Schweizerischen Verein analytischer Chemiker. I. Abschnitt 1904, II. Abschnitt 1905. (Verlag von Neukomm & Zimmermann in Bern.)

[3]) Der Codex alimentarius austriacus ist von etwa 60 ersten Fachmännern ausgearbeitet und sind die in 15 Gruppen ausgearbeiteten und getroffenen Vereinbarungen in der Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde 1894—1897 mitgeteilt.

Als vegetabilische Ingredienzien werden aber nur Gewürze verschiedenster Art und Semmeln, nicht aber Stärke bezw. als solche aufgeführt.

4. Die Vereinbarung des Bundes Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten[1]):

„Der Zusatz von Pflanzenstoffen, wie Mehl, Semmel u. dergl. zu Wurstwaren bis zu 2% zu allen Brüh-, Brat- und Siedewürsten aus schierem Fleisch (Anrührware), ebenso zu Blut- und Leberwurst, ist nicht als solcher anzusehen, der zum Zweck der Täuschung in Handel und Verkehr geschieht."

„Die Verwendung von tierischem Eiweiß ist in jeder Form als zulässig anzusehen. Als Eiweiß in diesem Sinne ist auch Casein zu betrachten."

Während also der Zusatz von Stärke und anderen Fleischbindemitteln in der Schweiz als unzulässig angesehen, im Codex alim. austr. überhaupt nicht erwähnt, von der Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker nur bedingungsweise (je nach den örtlichen Verhältnissen und unter Deklaration) zugestanden wird, fordern die deutschen Wurstfabrikanten diesen Zusatz unter jedweder Bedingungslosigkeit für alle Würste, obschon sich durch eine Umfrage seitens des deutschen Fleischerverbandes herausgestellt hat, daß er bis zu der Höhe von 2% nur in 21 Bezirken gebräuchlich ist. Daß der Zusatz von tierischem Eiweiß oder ähnlich wirkenden Stoffen wegen der schlechten Beschaffenheit des jetzt landwirtschaftlicherseits erzeugten Fleisches notwendig sein soll, ist schon mehrfach widerlegt worden.

II. Nudeln bezw. Makkaroni. Unter Nudeln bezw. Makkaroni pflegt man allgemein Teigwaren aus Weizenmehl zu verstehen, die unter Zusatz von Eiern hergestellt werden; es werden aber auch solche nur aus Weizenmehl und Wasser hergestellt; erstere haben eine gelblichweiße, letztere eine grauweiße Farbe. Man ist auch allgemein darüber einig, daß man infolge dessen im Handel zwischen Eiernudeln und Wassernudeln unterscheiden muß. Die Frage ist nur, ob und unter welchen Bedingungen eine gleichzeitige Gelbfärbung durch einen künstlichen Farbstoff zulässig ist.

1. Die Freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker hat auf Antrag von Prof. Dr. A. Juckenack in der ersten Jahresversammlung in Eisenach 1902[2]) einstimmig folgende Beschlüsse gefaßt:

1. Die Färbung von Eierteigwaren ist grundsätzlich unzulässig, weil eine gefärbte Eierteigware unter allen Umständen als verfälscht anzusehen ist und weil die künstliche Gelbfärbung den Eierteigwaren einen Schein verleiht, der dem Wesen nicht entspricht und geeignet ist, eine wertvollere Substanz vorzutäuschen.

2. Als Eierteigware kann nur ein Erzeugnis angesehen werden, bei dessen Herstellung auf je 1 Pfund Mehl die Eimasse von mindestens zwei Eiern durchschnittlicher Größe Verwendung fand. Bei künstlicher Färbung hat deren Deklaration alsdann einwandfrei sowohl auf den Rechnungen als auch auf den Umhüllungen, in denen verkauft wird, und endlich auf den Gefäßen, in denen gefärbte Nudeln feilgehalten werden, zu erfolgen.

3. An Hausmacher-Eiernudeln sind dieselben Anforderungen zu stellen wie bei No. 2.

---

[1]) Deutsches Nahrungsmittelbuch. Herausgegeben vom Bunde Deutscher Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händler E. V. 1905. (Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.)

[2]) Vergl. diese Zeitschrift 1902, 5, 1008 u. 1017.

4. Bei künstlich gelb gefärbten, gewöhnlichen, eifreien Nudeln, sogen. Wasserware (Nudeln, Suppenteig u. s. w. ohne Zusatz des Wortes „Eier-") ist der Farbzusatz zu deklarieren, weil der Schein der Ware ihrem Wesen nicht entspricht.

5. Mit Rücksicht auf bestehende Handelsmißbräuche, deren sofortige rigorose Beseitigung wesentliche wirtschaftliche Schäden zur Folge haben könnte, empfiehlt es sich, den Aufsichtsbehörden vorzuschlagen, die beteiligten Fabrikanten zunächst zu verwarnen.

Ferner nach den Vorschlägen von Prof. Dr. R. Sendtner ebendort:

6. Zur Prüfung auf künstliche Färbung ist die Ausschüttelung mit Äther bezw. 70%-igem Alkohol nach Juckenack auszuführen.

7. Zur Ermittelung des Eigehaltes ist die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure nach Juckenack, gegebenen Falles in Verbindung mit der Bestimmung des Ätherextraktes und der Jodzahl des Fettes vorzunehmen.

Als niedrigsten Wert für die Lecithinphosphorsäure kann man im Hinblick auf den vorstehenden Schlußsatz 2 unbedenklich 0,045% Lecithinphosphorsäure annehmen, obwohl dem geforderten Eigehalt eine wesentlich höhere Menge entsprechen würde.

2. Vereinbarung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker:

„Künstliche Färbung der Teigwaren ist zu beanstanden."

Bezüglich der Beurteilung der Teigwaren heißt es:

„Das Ätherextrakt beträgt bei gewöhnlichen Teigwaren (sogen. Wasserware) 0,2—0,6%. Werden bei der Herstellung der Teigwaren Eier verwendet, so erhöht sich das Ätherextrakt der Ware durch je 1 Ei auf 1 kg Gries um etwa 0,5%."

„Die Lecithinphosphorsäure beträgt bei Wasserware 0,017—0,025% und erhöht sich durch je 1 Ei pro kg Gries um etwa 0,012%."

3. Vereinbarung des Bundes Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten:

„Teigwaren kurzweg sind aus Mahlprodukten von nacktem und bespelztem Weizen (Weichweizen- oder Hartweizen-Mehlen oder -Griesen) hergestellte Erzeugnisse, ungegoren und ungebacken, welche auch mit unschädlichen Farbstoffen gefärbt und mit Eiern gemischt, auch gesalzen sein können. Der Farbstoff muß gekennzeichnet (deklariert) sein."

Und weiter:

„Einen Mindestgehalt von Eizusatz für Teigwaren, welche unter der Bezeichnung „Eierteigwaren" in den Handel gebracht werden, zu fordern, ist wegen der Verschiedenartigkeit des Rohmaterials und wegen der Unzulänglichkeit der heutigen Untersuchungsmethoden nicht gerechtfertigt."

Wenn in der Begründung zu diesem Beschluß gesagt wird, daß die Höhe des Eizusatzes für die Qualität des Erzeugnisses wohl maßgebend sein kann, aber nicht bedingungslos sein muß, daß ein Erzeugnis aus einem geringwertigen Gries mit einem größeren Zusatz von Eiern nach seinem Verkaufs- und Gebrauchswert minderwertiger sein kann als ein Erzeugnis aus einem hochwertigen Grieß mit geringerem Eizusatz, so führt die folgerichtige Durchführung dieser Grundsätze und ihrer Begründung zu den größten Widersprüchen; danach würde man auch sagen können, daß Schokolade bestehend aus 85% Zucker und 15% bester Kakaomasse einen ebenso hohen Verkaufs- und Gebrauchswert haben kann, als eine Schokolade, bestehend aus 70% Zucker und 30% geringwertiger Kakaomasse — welches Verhältnis in diesem Falle der Bund deutscher Nahrungsmittelfabrikanten selbst fordert —; oder man würde eine Teigware, die auf 10 oder gar 100 kg nur 1 Ei enthält und künstlich gelb gefärbt ist, noch unter der Bezeichnung „Gefärbte Eiernudeln" im Handel zulassen

müssen, womit die Nudeln für den eigenen Bedarf einkaufenden Nahrungsmittelfabrikanten wohl selbst nicht einverstanden sein dürften. Auch haben sich die Untersuchungsverfahren zur Feststellung des Eigehaltes von Nudeln trotz Bemängelungen von einigen Seiten nach vielen anderen zuverlässigen Untersuchungen im allgemeinen gut bewährt, was in dem deutschen Nahrungsmittelbuch der Fabrikanten bestritten wird.

III. Obstdauerwaren. Als Obstdauerwaren unterscheidet man Obstsäfte im natürlichen und eingedickten Zustande (Obstkraut), Obstsirupe (Obstsäfte unter Zusatz von Rohrzucker bis zur Sirupkonsistenz eingedickt), Obstgelees oder -pasten (desgleichen bis zur festen Konsistenz eingedickt), Marmeladen, Jams oder Muse (unter Zusatz von Zucker eingekochte, von Stielen, Schalen, Steinen, Kernen u. s. w. befreite Früchte).

1. Vereinbarungen der Kommission bezw. der Freien Vereinigung[1]) Deutscher Nahrungsmittelchemiker u. a.:

a) „Bei den als Obstkraut bezeichneten Erzeugnissen soll auch ein Zusatz von Rohrzucker deklariert werden."

b) „Ein Zusatz von . . . . künstlichen Aromastoffen und fremden Farbstoffen zu Fruchtsäften, Gelees . . . . , die als rein bezeichnet oder mit dem Namen einer bestimmten Frucht belegt sind, ist unstatthaft."

c) „In den zum Verkauf gelangenden Fruchtsäften u. s. w. sind Konservierungsmittel (schweflige Säure, Borsäure, Salicylsäure, Benzoesäure u. s. w.) unstatthaft." Statt dessen ist dann 1906 folgender Wortlaut vorgeschlagen: „Der Zusatz von Konservierungsmitteln ist, sofern die vorhandene Menge nach ärztlichem Gutachten nicht gesundheitsschädlich ist, deutlich zu deklarieren. Hierbei ist zu beachten, daß viele Früchte einen natürlichen Gehalt an Borsäure, Salicylsäure oder Benzoesäure aufweisen."

2. Vereinbarungen des Bundes Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten:

a) „Obstkraut ist eingedickter Fruchtsaft, unter Umständen unter Zusatz von Zucker. Andere Zusätze sind zu kennzeichnen (deklarieren)."

b) „Ein Zusatz künstlichen Fruchtäthers ist zu kennzeichnen." „Färbung, auch vermittels eines Zusatzes von Kupfersalz, ist zulässig." „Fabrikate mit Gattungsbezeichnungen, die als „garantiert rein" in den Verkehr gebracht werden, dürfen Früchte anderer Gattung nur unter deren Kennzeichnung enthalten."

c) „Als Erhaltungsmittel (Konservierungsmittel) ist in erster Linie ohne Kennzeichnungspflicht Salicylsäure bis zur Höchstgrenze von 0,05 % zulässig."

Wo bleibt bei solchen Begriffserklärungen wie den letzten der Unterschied zwischen Obstkraut und Obstsirupen? Warum soll die Färbung hier bedingungslos zugestanden werden, während sie in anderen Fällen wenigstens deklariert werden soll z. B. bei Nudeln, oder bedingt die künstliche Färbung unter Verschweigung dieses Umstandes hier nicht ebenfalls die Vortäuschung einer besseren Beschaffenheit? Was hat der Ausdruck „garantiert rein" überhaupt noch für einen Sinn, wenn anderweitige Zusätze unter Deklaration gestattet sein sollen? u. s. w. Die Zulassung der Salicylsäure als Frischhaltungsmittel ohne Kennzeichnungspflicht bis zu 0,05 % setzt sich zunächst über drei Gutachten ärztlicher Behörden, so der Kgl. wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen in Preußen vom 17. Februar 1904, des Medizinalkomitees an der Kgl. Universität Würzburg vom 26. Oktober 1904 und des österreichischen Obersten Sanitätsrates vom 5. März 1904 hinweg, die sämtlich die Anwesenheit von Salicylsäure in Nahrungsmitteln, auch in kleinsten Mengen für gesundheitsschädlich

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 1906, 12, 26.

und daher ihren Zusatz zu Nahrungsmitteln für unstatthaft erklären; auch nach dem Urteil des Kgl. Kammergerichts in Berlin vom 16. Mai 1905 ist der Zusatz von Salicylsäure gerade zu Fruchtsäften [1]) unstatthaft, weil Salicylsäure nicht zu den normalen Bestandteilen der Fruchtsäfte, wie sie das kaufende Publikum erwartet und zu erwarten berechtigt ist, gehört, der Zusatz daher als eine Verschlechterung und somit als eine Verfälschung der Säfte angesehen werden muß. Zwar hat K. Windisch in 1 l Erdbeersaft bis 2,5 mg Salicylsäure (wahrscheinlich in Form eines Esters), K. Hefelmann in 1 kg Himbeersaft 1 mg, K. Windisch in 1 l Himbeersaft 1,1 mg Salicylsäure nachgewiesen, aber diese natürlich vorkommenden Mengen sind verschwindend gering gegenüber der bedingungslos zuzulassenden Menge von 0,05 % oder 500 mg für 1 kg; denn diese Menge übersteigt die natürlich vorkommende Menge um das 200- bis 500-fache.

Wollte man mit Rücksicht darauf, daß gelegentlich Spuren von Salicylsäure in saftigen Früchten vorkommen, die Verwendung der Salicylsäure zur Haltbarmachung von Fruchtdauerwaren schlechthin als zulässig ansehen, so müßte man mit demselben Recht auch einen Zusatz von Arsen zu Trinkwasser oder von Zinksalzen zu Gemüsedauerwaren dulden, weil es natürliche Quellwässer gibt, die Spuren von Arsen enthalten, bezw. weil Gemüsepflanzen, die auf zinkhaltigen Böden gewachsen sind, geringe Mengen Zink aufnehmen können.

3. Der Codex alimentarius austriacus rechnet unter anderen Stoffen auch künstliche Bukettstoffe, Teerfarbstoffe und Salicylsäure zu den verbotenen Zusätzen für Fruchtsäfte und gibt folgende Begriffserklärung:

Unter einem reinen Fruchtsafte (Fruchtsaft im engsten Sinne des Wortes) versteht man die aus zerquetschten Früchten ohne jeden Zusatz gewonnene Flüssigkeit.

Fruchtsäfte des Handels (und Haushaltes) sind Flüssigkeiten, welche durch Einwirkung konservierender Agentien auf reine Fruchtsäfte erhalten werden. Die bei der Erzeugung der Fruchtsäfte in Betracht kommenden Konservierungsmethoden beruhen:

auf der alkoholischen Gärung;
auf der Anwendung der Wärme (Aufkochen, Einsieden, Einkochen, Pasteurisieren, Eindampfen);
auf der Anwendung konservierender Zusätze (Zucker, Alkohol, Gewürze);

Fruchtsäfte, welche einen hohen Zuckergehalt (50 Gew.-% und darüber) und demgemäß dickflüssige Beschaffenheit zeigen, pflegt man als Fruchtsirupe zu bezeichnen.

4. Der Schweizerische Verein analytischer Chemiker stellt sich zu diesen Fragen wie folgt:

a) Unter Fruchtsäften versteht man die aus frischen Früchten durch Auspressen mit oder ohne Gärung gewonnenen Flüssigkeiten, die nach verschiedenen Methoden geklärt sein können.

b) Unter Fruchtsirupen versteht man die mit Zucker gekochten Fruchtsäfte.

c) Unter Gelees versteht man mit oder ohne Zusatz von Zucker eingekochte, in der Kälte gelatinierende Fruchtsäfte.

Der Zusatz von Wasser oder Nachpresse, von Fruchtessenzen oder künstlichen Fruchtäthern, von unzulässigen Konservierungsmitteln, von fremden Gelatinierstoffen, von fremden organischen Säuren, künstliche Färbung u. s. w. werden zu den Verfälschungen gerechnet.

Bezüglich der Fruchtsirupe heißt es dann noch besonders, daß sie keinen Stärkesirup enthalten dürfen.

---

[1]) Das Reichsgericht hat in einer Entscheidung vom 3. Juli 1906 aus denselben Gründen wie oben den Zusatz von Salicylsäure auch bei Bier für unzulässig erklärt.

IV. Weinessig. Wie der Name deutlich besagt, soll ein solcher Essig aus Wein hergestellt sein; dementsprechend lautete:

1. Die erste Vereinbarung der Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker:

„Fruchtessige, überhaupt Essigsorten, deren Abstammung im Handelsverkehr genau angegeben wird, dürfen keine Beimengungen von Spiritusessig oder dem aus Essigsäure oder Essigessenz hergestellten Erzeugnis enthalten."

Später ist diese an sich naturgemäße Begriffserklärung aus unverständlichen Gründen fallen gelassen worden. Um so erfreulicher ist es, daß sie in den Nachbarstaaten aufrecht erhalten bezw. wieder aufgestellt ist. So lautet:

2. Die Vereinbarung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker:

„Als „Weinessig" deklarierter Speiseessig muß ausschließlich aus Wein dargestellt sein und soll die Elemente des Weines in durch Essiggärung verminderter Menge enthalten. Weinessig soll mindestens 10 g Extrakt und 1 g Mineralstoffe pro Liter enthalten."

3. Der Codex alimentarius austriacus:

„Essig ist jene Flüssigkeit, welche entweder nur aus 8—12% reinem Essigsäurehydrat und Wasser besteht oder außerdem noch jene Extraktivstoffe enthält, welche aus den zur Darstellung des Essigs dienenden Körpern (Wein, Bier, Obstwein, Trester oder Malzauszug) in entsprechenden Mengen in die Flüssigkeit gelangen können."

Daß man auch in Österreich unter Weinessig einen nur aus Wein hergestellten Essig versteht, erhellt aus folgendem, für die Untersuchung dienenden Satz:

„Bei Weinessig kommt noch hinzu die Bestimmung von Extrakt, Asche und Weinstein oder bei Abwesenheit von Weinstein Kali u. (P_2O_5), welche Stoffe in analogen Verhältnissen wie bei Wein vorhanden sein müssen."

Dagegen lautet:

4. Die Vereinbarung des Bundes Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten:

„Weinessig ist ein durch Gärung gewonnener Essig, zu dessen Herstellung eine mindestens 20% Wein enthaltende Maische benutzt wurde."

Begründet wird letztere Vereinbarung damit, daß es allgemeiner Handelsgebrauch sei, zwischen „Weinessig schlechtweg" und „reinem Weinessig" zu unterscheiden und dieses auch durch die geforderten Preise zum Ausdruck zu bringen. Hierauf ist zu erwidern, daß dieser Handelsgebrauch sich leider deshalb bei uns einschleichen konnte, weil es bis jetzt eben an einer Begriffserklärung für „Weinessig" fehlte. Jedermann versteht aber unter „Weinessig" zweifellos einen Essig, der nur aus Wein hergestellt ist und wäre es am naturgemäßesten, nur diese Begriffserklärung gelten zu lassen, während für den Essig aus einer nur 20% Wein enthaltenden Maische die Bezeichnung „Sprit-Wein-Essig" oder, „Verdünnter Weinessig" die Gewinnungsweise und den Unterschied deutlich zum Ausdruck bringen würde; denn sonst können nächstens die Nahrungsmittelfabrikanten die Bezeichnung „Weinessig" als Handelsgebrauch auch für einen Essig verlangen, der aus einer nur 15% oder 10% Wein enthaltenden Maische hergestellt ist. Dem Buchweizenmehl wird vielerorts Weizen- und Reismehl zugesetzt und dieses Gemisch durchweg „Grützenmehl" genannt. Wenn dieses Mehl aber als „Buchweizenmehl" verkauft wird, so wird und kann jeder Käufer verlangen, daß es auch nur aus dem Mehl des Buchweizens besteht. Allgemein versteht man unter der Bezeichnung einer Ware schlechtweg eine reine Ware; die Zusätze „rein", „garantiert

rein" oder „naturell" untergraben Treue und Glauben im Handel. Auch das Reichsgesetz vom 14. Mai 1879 verlangt, daß nachgemachte bezw. verfälschte Waren als solche verkauft und nicht unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilgehalten werden.

V. Pfeffer. Man unterscheidet schwarzen (vor der Reife geerntete Frucht) und weißen Pfeffer (reife Frucht). Der letztere wurde früher allgemein in der Weise gewonnen, daß die reifen Beeren in Wasser geweicht, an der Sonne getrocknet und dann von der äußeren Fruchtschicht befreit wurden. Jetzt wird weißer Pfeffer durchweg — auch in Deutschland — durch Schälen des schwarzen Pfeffers hergestellt, indem man dazu die vollen und großen Früchte verwendet. Der hierbei gewonnene Schälabfall, der allerdings noch Geruch und Geschmack des Pfeffers besitzt, pflegt dann vielfach dem aus ganzer unreifer Frucht hergestellten gemahlenen schwarzen Pfeffer zugesetzt zu werden, und fragt es sich, ob dieses ohne weiteres zugelassen werden soll oder nicht?

1. Die Freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker[1]) hat auf Antrag von Prof. Dr. Spaeth hierüber folgende Vereinbarung getroffen:

„Marktfähiger schwarzer Pfeffer im gemahlenen Zustande muß ausschließlich aus den Früchten des schwarzen Pfeffers hergestellt sein; er muß den kräftigen charakteristischen Geruch und Geschmack zeigen; bei der mikroskopischen Prüfung muß das reichliche Vorhandensein von Perispermstücken in die Augen fallen; Pfefferschalen, Pfefferspindeln, sogen. Pfefferköpfe, das Abgesiebte vom ganzen Pfeffer und Pfefferstaub dürfen beim Vermahlen oder dem Mahlprodukt nicht zugesetzt werden; ebenso ist das Vermahlen von Pfeffer mit mehr als 15 % tauben Körnern, Spindeln und dergl. als eine Fälschung zu bezeichnen.

2. Der Schweizerische Verein analytischer Chemiker rechnet die „Pfefferschalen d. h. die Abfälle von der Fabrikation des weißen Pfeffers" zu den Verfälschungsmitteln des Pfeffers.

3. Auch der Codex alimentarius austriacus schließt sich dieser Auffassung an, indem er sagt:

„Pfefferpulver ist sehr häufig verfälscht, namentlich mit Mehl- und Kleiensorten (sogen. Pfeffermatta), ...; ferner mit den Pfefferfruchtspindeln und dem Pfefferabfall (den bei der Gewinnung des weißen Pfeffers abfallenden äußeren Perikarpschichten) etc".

4. Die Vereinbarung des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten:

„Zulässig ist ein Zusatz der durch Abschälung oder Schrotung des ganzen Gewürzes bei der Herstellung des weißen Pfeffers erhaltenen Nebenprodukte. Qualitäten solcher Art sind als zweite Qualität (Sekunda) zu benennen; sie dürfen nicht mit Angabe einer Herkunft (Provenienz) bezeichnet werden".

Diese Vereinbarung des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten ist wieder eine grundsätzlich abweichende Auffassung von der der drei ersten Körperschaften, die das Interesse der Käufer und Verbraucher schützen wollen. Zwar liegt ein gewisses Zugeständnis der Nahrungsmittelfabrikanten darin, daß sie die Ware nur als „zweite Qualität (Sekunda)" zulassen wollen; schade nur ist, daß der gewöhnliche Mann meistens keine höheren Schulen besucht hat, um die Bedeutung von Prima, Sekunda und Tertia zu verstehen, und daß im Zwischenhandel solche Zusatzbezeichnungen gar zu leicht und gerne vergessen werden. Aber abgesehen, hiervon bedeuten die Zusätze „Prima" „Sekunda" „Tertia" im Handel allgemein Qualitätsunterschiede verschiedener

[1]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 19.

Sorten, also an sich reine Waren aber von verschiedener Güte. Kein Mensch wird daher unter einem „Sekunda-Pfeffer" einen Pfeffer verstehen, der mit gemahlenen Pfefferschalen anderer Sorten versetzt ist, ebensowenig wie man unter der Bezeichnung „Butter zweiter Qualität" ein Gemisch von Butter mit Margarine erwarten wird.

VI. Safran. Der Safran ist in erster Linie eine Droge, wird aber in den Lehrbüchern für Nahrungsmittelchemie auch zu den Gewürzen gerechnet.

1. Das Arzneibuch für das deutsche Reich (4. Ausgabe) versteht unter Safran:

„Die getrennten roten Narben von Crocus sativus, deren Schenkel, nach dem Aufweichen in Wasser, 30—35 mm lang sind; sie besitzen die Form einer seitlich aufgeschlitzten, sich nach unten zu verengenden Röhre, deren oberer Rand gekerbt und mit Narbenpapillen besetzt ist. In den Grund jedes Narbenschenkels tritt ein einziges, zartes Leitbündel ein, welches sich nach oben zu wiederholt gabelig verzweigt, sodaß im oberen, breiten Teile ungefähr 20 Gefäßbündel endigen.

100000 Teile Wasser werden beim Schütteln mit 1 Teil Safran rein und deutlich gelb gefärbt. 100 Teile Safran sollen beim Trocknen bei 100° nicht mehr als 12 Teile verlieren, und 100 Teile der so getrockneten Droge sollen nach dem Verbrennen höchstens 6,5 Teile Asche hinterlassen.

Safran soll kräftig riechen und gewürzig und bitter schmecken".

2. Die Vereinbarungen der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker lauten:

„Safran sind die getrockneten Narben der im Herbst blühenden kultivierten Form von Crocus sativus L, Familie der Iridaceen.

Marktfähiger Safran, sowohl ganzer wie gemahlener, muß aus den ihres Farbstoffes und ihres ätherischen Öles weder ganz noch teilweise beraubten Narben von Crocus sativus L. bestehen; der Geruch muß stark aromatisch, der Geschmack bitter und gewürzhaft sein.

Der Gehalt des sogen. naturellen Safrans an Griffeln und Griffelteilen darf nicht mehr als 10% betragen.

Sogen. elegierter Safran muß vollkommen frei sein von Griffeln und Griffelenden.

Als höchste Grenzzahlen des Gehaltes an Mineralbestandteilen (Asche) in der lufttrocknen Ware haben zu gelten 8% und für den in 10%-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 0,5%. Die Asche darf keine anormalen Bestandteile enthalten.

Der Wassergehalt, im Wassertrockenschrank bestimmt, betrage nicht mehr als 15%".

3. Der Schweizerische Verein analytischer Chemiker:

„Safran sind die getrockneten Narben von Crocus sativus L. Sie sind dunkelrot, 2—3,5 cm lang, durch das Trocknen meist innig zusammengebogen, nach dem Aufweichen in Wasser noch trichterförmig erweitert, aufgeschlitzt und am oberen Rande papillös, ziemlich zähe und biegsam. Zuweilen sind die drei Narben einer Blüte noch durch einen Rest des heller gefärbten Griffels zusammengehalten".

Unter Verfälschungen heißt es bezüglich der Griffel:

„Griffel, an der hellen Farbe leicht zu erkennen. Sie sind in kleinen Mengen zuzulassen, wenn sie sich noch an den Narben befinden. Diese Griffel bilden unter dem Namen „Feminelle" einen besonderen Handelsartikel".

4. Der Codex alimentarius austriacus definiert Safran als:

„Die getrockneten Narben der Safranpflanze (Crocus sativus L.) eines aus dem Orient stammenden Schwertliliengewächses".

Bezüglich der Griffelbeimengungen heißt es:

„Griffel dürfen höchstens bis 10% beigemengt sein".

5. Die Vereinbarungen des Bundes deutscher Nahrungsmittel-Fabrikanten besagen:

„Safran sind die Narben von Crocus sativus L. mit mehr oder weniger Griffeln.

Der Zusatz des Nebenproduktes aus der Safranelegierung (Dechets) ist für die geringeren Sorten Safran zulässig. Die so gewonnenen Mischprodukte müssen eine entsprechende Bezeichnung, wie Sekunda, Tertia, tragen".

Nach solcher Begriffserklärung für Safran ist jedes Mischungsverhältnis erlaubt und wird man eine Ware mit 90% Griffeln und 10% Narben noch als Safran durchgehen lassen müssen.

Wie wichtig auch noch in anderen Fällen genaue Begriffserklärungen wären, möge aus folgenden Beispielen erhellen, die mir Herr Prof. Dr. Juckenack aus seiner reichen Erfahrung mitgeteilt hat:

„Bei Begriffserklärungen wird auch z. B. darauf hinzuweisen sein, daß die Ware, wenn sie fremdartige Stoffe zugesetzt erhalten hat, nicht unter ähnlichem, den wahren Sachverhalt verschleiernden Namen in den Verkehr gebracht werden darf. Es wird, z. B. verfälschte Himbeermarmelade als Himbeerkonfitüre, verfälschter Himbeersaft als Himbeerlimonadenextrakt u. s. w. bezeichnet, weil angeblich mit diesen Namen bestimmte Begriffe im Handel und Publikum nicht verbunden werden.

Unhaltbar ist z. B. die Entscheidung des Reichs- und daher auch verschiedener Oberlandesgerichte, der Verkauf von Margarine als Butter stelle nicht einen Verkauf „nachgemachter Butter" im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes dar, weil Margarine ein selbständiger Handelsartikel sei und nicht zu dem Zweck hergestellt werde, um als Butter verkauft zu werden, also nicht in der Täuschungsabsicht hergestellt werde. Das letztere ist zwar richtig und der Margarinefabrikant ist einwandfrei, aber der Händler, der Margarine fertig einkauft und dann als Butter verkauft, verkauft zweifellos wissentlich nachgemachte Butter als Butter. Nicht der Zweck der Herstellung, sondern der objektive Sachverhalt beim Verkauf muß entscheiden. Ähnlich liegt es bei Gemischen aus Olivenöl, Sesamöl, Erdnußöl u. s. w., die als „Speiseöl" an den Händler geliefert und von diesem als Ia Olivenöl verkauft werden. Auch hier hat aus denselben Gründen die Judikatur der höchsten Gerichte leider versagt. Betrug ist aber bekanntlich leider nicht immer zu konstruieren, weil bei den kleinen Preisen für die Proben ein rechtswidriger Vermögensvorteil nicht immer feststellbar ist. Denn die Preise der reinen echten Öle schwanken zu sehr. Gar nicht zu fassen mit dem Nahrungsmittelgesetz ist z. B. der Verkauf von Sesamöl oder Erdnußöl als Olivenöl. Denn hier kann von einer „Nachmachung" schon gar nicht gesprochen werden. Aber es liegt eine falsche, zur Täuschung geeignete Bezeichnung vor. Das Gesetz vom 14. V. 79. setzt aber im § 10[2] bei zur Täuschung geeigneten Bezeichnungen voraus, daß die Ware verfälscht, nachgemacht oder verdorben ist".

Diese Beispiele zeigen zur Genüge, wie notwendig bestimmte Begriffserklärungen für die einzelnen Nahrungs- und Genußmittel sind und wie verschieden dieselben lauten, je nachdem man die Waren vom Standpunkt der Käufer bezw. Verbraucher oder vom Standpunkt der Hersteller betrachtet. Selbstverständlich kann nur der erstere maßgebend sein. Während unter deutschen, österreichischen und schweizerischen Nahrungsmittelchemikern in den Grundauffassungen Übereinstimmung herrscht, weichen die Auffassungen des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten hiervon erheblich ab. Eine Stellungnahme seitens der zuständigen Behörden hierzu ist daher dringend geboten und zwar um so mehr, als die Hersteller von Nahrungs-, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen sich nicht selten nach den Begriffserklärungen des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten, die sie als für sich maßgebend ansehen, richten und dann zu ihrem Schaden erfahren müssen, daß der Richter hierüber nach der wirklichen Rechtslage anders denkt.

In den Jahren 1894 bis 1902 hat eine unter dem Vorsitz des Kaiserlichen Gesundheitsamtes einberufene Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker einen Entwurf für solche Begriffserklärungen ausgearbeitet, aber seit dieser Zeit ist in der wichtigen Frage in Deutschland nichts mehr geschehen. Die damaligen Vereinbarungen sind aber ausdrücklich als Entwurf bezeichnet und ist dabei auch weiter betont, daß die Vereinbarungen keine für alle Zeit festliegende Bedeutung haben, sondern je nach den zeitlichen Markt- und Herstellungsverhältnissen, sowie je nach den Fortschritten der Wissenschaft eine Änderung erfahren müßten. Trotz aller Mängel und Ungenauigkeiten haben die ersten Vereinbarungen doch vielfach aufklärend gewirkt und in vielen Fragen ein einheitliches Vorgehen im ganzen deutschen Reich zur Folge gehabt. Die volle Wirkung ist aber ausgeblieben oder versagt doch häufig, weil die Vereinbarungen von den Gerichten nicht als amtlich und deshalb nicht als bindend angesehen werden. Zwar sind durch Kaiserliche Verordnung unter Zustimmung des Bundesrates nach § 5 und 6 des Reichsgesetzes vom 14. März 1879 weitgehende Maßnahmen ermöglicht und können z. B. nach § 5 dieses Gesetzes in Form von Ausführungsbestimmungen verboten werden:

1. „Eine bestimmte Herstellung, Aufbewahrung und Verpackung von Nahrungs- und Genußmitteln, die zum Verkaufe bestimmt sind,

2. Das gewerbsmäßige Verkaufen und Feilhalten von Nahrungs- und Genußmitteln von einer bestimmten Beschaffenheit oder unter einer der wirklichen Beschaffenheit nicht entsprechenden Bezeichnung",

aber die Ausführung dieser gesetzlichen Bestimmungen ist dadurch beengt, daß sie nur durch Kaiserliche Verordnung erfolgen und infolgedessen die Person des Kaisers zu leicht in unwürdiger Weise in technische Streitfragen hineingezogen werden kann.

Das österreichische Nahrungsmittelgesetz vom 16. Januar 1896, das sich im allgemeinen an das deutsche Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 anlehnt, räumt nach den §§ 6 und 7 das Recht, bestimmte Arten der Herstellung, Gewinnung, Aufbewahrung und Verpackung, das Verkaufen und Feilhalten von Lebensmitteln von einer gewissen Beschaffenheit, desgl. von solchen unter einer der wirklichen Beschaffenheit nicht entsprechenden Bezeichnung zu verbieten oder zu beschränken, direkt den beteiligten Ministerien ein und gewährt auf diese Weise eine leichtere und wirksamere Ausführung. Soll daher das deutsche Nahrungsmittelgesetz zur vollen Wirksamkeit gelangen, so ist eine Abänderung der §§ 5 und 6 dahin erforderlich, daß die darin vorgesehenen Ausführungsbestimmungen ohne Kaiserliche Verordnung vom deutschen Bundesrat allein angeordnet werden können.

Außer bestimmten und klaren Begriffserklärungen gehören zur wirksamen Durchführung der Nahrungsmittelgesetze auch zuverlässige einheitliche Untersuchungsverfahren. Aber diese sind schon durchweg recht sicher und gut, wenn sie nur richtig angewendet werden. Und wo sie zu wünschen übrig lassen, da müssen sie eben verbessert und verfeinert werden, was vielfach nur langwierig zu erreichen ist. Zweifellos aber müssen die Begriffserklärungen und die Art der Beurteilung vorhergehen, weil hiernach die Untersuchungsverfahren eingerichtet werden müssen.

2. Als weiteres Bedürfnis der Nahrungsmittelgesetzgebung müssen einheitliche Vorschriften für die einzelnen Nahrungs- und Genußmittel bezüglich der Behandlung oder Zusätze der Art und Menge nach, besonders von Frischhaltungsmitteln, genannt werden.

Diese Forderung an die Nahrungsmittelgesetzgebung erscheint naturgemäß, wird aber in Wirklichkeit, besonders von den Gerichten, verschieden beurteilt. So ist z. B. nach dem Schlachtvieh- und Fleischbeschaugesetz vom 3. Juni 1900 der Zusatz von sog. Frischhaltungsmitteln bezw. sie enthaltenden Zubereitungen wie Borsäure und deren Salzen, Formaldehyd, schwefliger Säure und deren Salzen, Fluorwasserstoff und dessen Salzen, Salicylsäure und ihren Verbindungen u.s.w. zu Fleisch verboten, und sollte man annehmen, daß dieses gesetzliche Verbot für Fleisch auch für andere Nahrungs- und Genußmittel Gültigkeit haben müßte. Verschiedene Gerichtsurteile aber gehen von der Ansicht aus, daß das Fleisch und die daraus hergestellten Erzeugnisse (Fleisch-Dauerwaren, Wurst u.s.w.) in ihrem Wesen eigenartige und von anderen Nahrungsmitteln verschiedene Nahrungsmittel seien, und daß Zusatzmittel, die für Fleisch u. Fleischdauerwaren sich verbieten und verboten sind, für andere Nahrungsmittel nicht ohne weiteres als unzulässig bezeichnet werden dürfen. So ist gerichtlicherseits der Zusatz von Borsäure zu Kaviar und Eigelb für nicht strafbar erklärt, weil Kaviar bezw. Eier nicht unter das Fleischbeschaugesetz fallen. Es wäre ja, wie man weiter begründet, möglich, daß die Zusatzmittel im Fleisch schädliche oder strafwürdige Veränderungen hervorrufen, diese aber bei anderen Nahrungsmitteln nicht auftreten oder nicht zu befürchten sind oder sich hier gar nicht umgehen lassen. In letzterer Hinsicht ist z. B. bei Fleisch der Zusatz von schwefliger Säure und ihren Salzen in jeglicher, selbst der kleinsten Menge verboten, während sie im Wein, bedingt durch das Schwefeln der Fässer, bis zu einer gewissen Menge geduldet wird, weil sich das Schwefeln der Fässer, als althergebrachte Kellerbehandlung, nicht ganz umgehen läßt. Auch wird hier als entlastend für den Gehalt an schwefliger Säure angesehen, daß sie im Wein nicht als solche im freien Zustande bestehen bleibt, sondern alsbald in aldehydschweflige Säure übergeht, in welcher Form sie weniger gesundheitsschädigend sein soll als in freiem Zustande. Denselben Grund könnte man für die Zulassung der schwefligen Säure im Dörrobst geltend machen, die nach einem Erlaß des Kgl. Sächs. Ministeriums des Innern vom 21. November 1902 hierin bis zu 0,125 % (SO_2) gestattet sein soll; auch die Kgl. Preuß. Regierung hat unter dem 12. Januar 1904 verfügt, daß in Aprikosen bis auf weiteres ein Gehalt von 0,125 % schwefliger Säure gestattet sein soll. Nach den Untersuchungen von K. Farnsteiner[1]), ferner von W. Kerp[2]), von W. Fresenius und L. Grünhut[3]) wird allerdings beim Behandeln zuckerhaltiger Obstfrüchte mit schwefliger Säure der größte Teil derselben, nämlich 52—80 %, alsbald in den gebundenen Zustand, als glykoseschweflige Säure, übergeführt, aber die glykoseschweflige Säure wird, wie W. Kerp[4]) weiter nachweist, in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten und die hydrolytisch gespaltene schweflige Säure wirkt dann nach E. Rost und Fr. Franz[5]) entsprechend der Geschwindigkeit und Größe der hydrolytischen Spaltung unter geeigneten Bedingungen z. B. beim Einbringen in die Blutbahn pharmakologisch genau so wie Natriumbisulfit. Von einer Umwirksamkeit der gebundenen schwefligen Säure im Wein wie Dörrobst kann daher keine Rede sein und wenn bei der üblichen Verwendung des Dörrobstes (Abwaschen in der Küche) auch etwa 50 % der schwefligen Säure entfernt werden, so kann der in den geschwefelten Früchten verbleibende Rest doch noch

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1124 und 1904, 7, 449.

[2]) Ebendort 1903, 6, 66.

[3]) Zeitschr. analyt. Chemie 1903, 42, 33.

[4]) Arbeiten a. d. Kaiserlichen Gesundheitsamte 1904, 21, 212.

[5]) Ebendort 1904, 21, 312.

recht wohl, besonders bei Kranken und Kindern, nachteilig wirken. Wird doch das Nichtbekommen mancher, besonders durch zu häufiges Abziehen der Weine auf frisch geschwefelte Fässer, frühzeitig reif gemachten Weine auf ihren hohen Gehalt an schwefliger (bezw. auch aldehydschwefliger) Säure und damit auf Unterdrückung der natürlichen vollen Ausreifung zurückgeführt. Bei reifen Obstfrüchten fällt allerdings diese Nebenwirkung der schwefligen Säure weg, aber hier hat ihre Anwendung den Nebenzweck, den getrockneten Obstfrüchten ein besseres Aussehen zu verleihen, als sie unter natürlichen Verhältnissen ohne Anwendung von schwefliger Säure beim Aufbewahren besitzen. Hier verfolgt also die Anwendung der schwefligen Säure denselben Zweck wie beim Fleisch; sie soll über das Alter der Waren hinwegtäuschen. Und wenn beim Fleisch durch die schweflige Säure bezw. deren Salze nicht die Frische sondern nur die Farbe erhalten bleibt, so ist dieses bei den Obstfrüchten zweifellos ebenfalls anzunehmen.

Noch in einem anderen Falle zeigt sich ein Widerspruch in amtlichen Verordnungen. Zurzeit werden z. B. die Graupen vielfach geschwefelt bezw. mit schwefliger Säure gebleicht und dann mit Talkerde poliert. Vielfach werden die mit Talkerde polierten Waren, z. B. gespaltene Erbsen, Bohnen, Linsen und Reissorten, weiter durch Zusätze von Farbstoffen verschiedener Art aufgeschönt. Die Talkerde soll beim Polieren nur als Gleitmittel dienen, um die Reibung der Körner aneinander zu vermindern und um Maschinenkraft beim Antreiben der Poliertrommel zu ersparen. Andererseits soll durch die Behandlung mit Talkerde bezw. durch Überziehen der Oberfläche mit ihr eine gegen die Witterung sowie den Angriff von Milben und Würmern widerstandsfähigere Ware erhalten werden. Das Färben von gespaltenen Erbsen und Bohnen soll ermöglichen, daß auch inländische, mißfarbige Ware verarbeitet werden könne. Infolge solcher Vorstellungen haben die Verwaltungsbehörden zu diesen Verfahren einstweilen noch keine bestimmte Stellung genommen, aber was sind die Folgen von dieser stillschweigenden Duldung? Die meisten, jetzt vorkommenden Graupen sind geschwefelt und enthalten Talkerde in wesentlichen, bis 1 % betragenden Mengen. Die Behauptung, daß die polierten bezw. mit einer schwachen Schicht Talkerde versehenen Graupen gegen Milben und Würmer widerstandsfähiger sein sollen, trifft nicht zu; sie werden davon unter gleichartiger aber fehlerhafter Aufbewahrung in demselben Maße befallen, als die nach althergebrachter Art regelrecht hergestellten Graupen. Auch haben Gerichtsverhandlungen in Breslau ergeben, daß das Schwefeln und Polieren der Graupen vorwiegend oder nur bei minderwertiger und mißfarbiger, ausländischer, besonders russischer Gerste geschehe, um diese überhaupt verwenden zu können. Man sieht hieraus, was von manchen Vorstellungen seitens der Nahrungsmittelfabrikanten bei den Behörden zu halten ist, und wäre es gewiß richtiger, derartige in neuer Weise hergestellten Waren nicht stillschweigend zu dulden, bis die Ungehörigkeit der Behandlung nachgewiesen ist, sondern die neuen Behandlungsweisen nicht eher zu gestatten, bis man sich von ihrer Unbedenklichkeit nach jeder Richtung überzeugt hat. Denn es hält schwer, einmal eingeführte Verfahren wieder zu beseitigen, zumal wenn die hierdurch erzielten Waren äußerlich ein gefälliges und besseres Aussehen haben, als die nach althergebrachten, aber ohne fremde Zusätze und Schönungsmittel hergestellten Waren. Das kaufende Publikum beurteilt bekanntlich die Waren leider durchweg nur nach dem äußeren Aussehen, ohne sich um die Gewinnungsweise zu kümmern und dann kommen später die Fabrikanten mit der unzutreffenden Behauptung, daß sie gezwungen seien, solche Waren herzustellen, weil das Publikum sie verlange. Hier heißt es also: Principiis obsta!

Vielfach wird bei Erörterungen der Zulässigkeit eines neuen Herstellungsverfahrens für Nahrungsmittel nur oder hauptsächlich die Frage erwogen, ob es gesundheitsschädlich sei bezw. Gefahren für die Gesundheit des Menschen mit sich bringe. Daß dieses nicht der Fall sein darf, ist eine selbstverständliche Forderung. Zur Entscheidung dieser Frage hätte man aber das Nahrungsmittelgesetz nicht notwendig gehabt; denn eine solche Handlung ließe sich schon nach § 324 des Strafgesetzbuches für das Deutsche Reich ahnden. Das Nahrungsmittelgesetz geht aber weiter und dem § 12 desselben, der eine Ergänzung des § 324 des Strafgesetzbuches bildet, geht der wichtige § 10 voraus, der alle Handlungen, welche auf Täuschungen und damit auf Übervorteilungen der Käufer hinauslaufen, mit Strafen belegt. Diese Frage muß daher stets und in erster Linie erwogen bezw. mit erwogen werden und bei eingehender allseitiger Erwägung der einschlägigen Verhältnisse wird es gewiß nicht schwer halten, ohne weitere wissenschaftliche Untersuchungen eine richtige Entscheidung zu treffen. Das Nahrungsmittelgesetz ist, wie ich schon an anderer Stelle gesagt habe, zum Schutze der Verbraucher und nicht der Hersteller erlassen bezw. für die Zwecke der Hersteller nur insoweit, als durch sie die naturgemäße und rechtschaffene Herstellung geschützt werden soll.

Selbstverständlich dürfen die Fortschritte in der Nahrungsmittelherstellung nicht unterbunden werden, aber es muß immer oberster Grundsatz bleiben, daß der Käufer über das wahre Wesen einer Ware nicht hinweggetäuscht wird, sondern durch genaue Benennungen und Aufschriften erfährt, was er vor sich hat und kauft. Und eine Reihe neuer Fortschritte dieser Art sind eben für den Käufer Rückschritte, dadurch bedingt, daß amtliche Verordnungen entweder nicht einheitlich durchgeführt werden oder zu weitgehende Abweichungen gestatten.

3. Als drittes Bedürfnis der Nahrungsmittelgesetzgebung muß bezeichnet werden, daß Erlasse und Verordnungen, welche die Durchführung des Nahrungsmittelgesetzes und seiner Nachtragsgesetze betreffen, in den einzelnen Bundesstaaten bezw. Bezirken wenigstens desselben Landes einheitlich bezw. übereinstimmend sind.

Auch diese Forderung an die Nahrungsmittelgesetzgebung und ihre Durchführung ist so selbstverständlich, daß sie kaum erwähnungsbedürftig erscheint. Und doch glaube ich auch sie durch einige tatsächliche Vorkommnisse begründen zu müssen.

Behufs Ausbildung von Chemikern, denen die sachgemäße Durchführung der Nahrungsmittelgesetze anvertraut werden soll, ist die Prüfungsordnung für das Deutsche Reich eingeführt, nach deren § 16, Absatz 4 die Kandidaten der Nahrungsmittelchemie nach bestandener Vorprüfung vor Zulassung zu der Hauptprüfung mindestens drei Halbjahre mit Erfolg an einer staatlichen Anstalt zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln tätig gewesen sein müssen.

Von diesen drei Semestern kann nach dem zweitletzten Absatz dieses Paragraphen auch noch ein Semester auf einer Universität oder technischen Hochschule mit naturwissenschaftlichem Studium und praktischer Laboratoriumstätigkeit zugebracht werden und können nach dem letzten Absatze dieses Paragraphen von der Zentralbehörde den staatlichen Anstalten auch noch sonstige Anstalten zur „technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie landwirtschaftliche Untersuchungsanstalten“ gleichgestellt werden.

Der Wortlaut dieser Vorschrift ist durchsichtig und klar; sie bezweckt, daß der Nahrungsmittelchemiker, bevor er sich der Hauptprüfung unterwirft, mit der prak-

tischen Lebensmittelkontrolle, wie sie wirklich gehandhabt wird und gehandhabt werden soll, bekannt und vertraut gemacht wird. In vielen Bundesstaaten wird die Prüfungsordnung auch so durchgeführt; in anderen aber sind auch Laboratorien an den Universitäten und technischen Hochschulen sowie andere Institute, die ganz andere und vorwiegend theoretische Zwecke verfolgen, deren Vorstände auch keinerlei Erfahrung auf dem Gebiete der Nahrungsmittelkontrolle besitzen, vor allem aber keine technische Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln ausüben, mit der praktischen Ausbildung der Nahrungsmittelchemiker betraut worden. Das widerspricht offenbar dem Sinne und Zwecke der Prüfungsordnung und liegt nicht im Interesse der Nahrungsmittelchemiker selbst. Denn diese sollen nicht an etwaigen Übungsaufgaben, die künstlich geschaffen und gestellt werden, sondern an wirklichen, aus der Praxis herrührenden Proben mit der verschiedensten Fragestellung der Technik die Untersuchung auf diesem Gebiete kennen lernen.

Auch noch in anderen Punkten ist die Prüfungsordnung so verschieden durchgeführt, daß der ursprüngliche Inhalt und der von ihr verfolgte Zweck große Einbuße erlitten haben.

Zur weiteren Begründung vorstehender Forderung an die Nahrungsmittelgesetzgebung möge noch folgendes Vorkommnis angeführt werden:

Im Jahre 1902 hat der Zentralausschuß der kaufmännischen, gewerblichen und industriellen Verbände eine Eingabe an die Staatsbehörden gerichtet, worin zur Erzielung einer einheitlichen Rechtsprechung in Nahrungsmittelprozessen folgende Vorschläge gemacht werden:

1. „Schaffung eines Beirates als ständige Instanz in allen einschlägigen Prozessen; dieser Beirat soll zu gleichen Teilen aus Vertretern der Wissenschaft und Sachverständigen des praktischen Gewerbebetriebes zusammengesetzt sein, wobei letztere unter Mitwirkung der öffentlichen Organisation des Handesstandes zu wählen wären.

2. Ergänzung des § 10 Ziffer 1 des Nahrungsmittelgesetzes durch den Zusatz: „Als zum Zwecke der Täuschung vorgenommen gilt eine Handlung nicht, wenn sie bestehenden und anerkannten Geschäftsgebräuchen entspricht".

3. Bei Prozessen wegen Nahrungsmittelfälschung, die auf einer Anzeige der Polizeibehörde beruhen, darf der Polizeichemiker nicht zugleich als Sachverständiger vor Gericht fungieren".

Diese Eingabe wurde dann von drei Behörden in einem Bundesstaat abschlägig beschieden und es wurde gesagt, „daß kein Anlaß vorhanden sei, betreffs der zur Zeit in . . . . . . geübten Überwachung der Lebensmittel Änderungen in Erwägung zu ziehen".

Ganz entgegengesetzt hiervon wurde aber von einer vierten Behörde desselben Bundesstaates angeordnet: „Daß künftig Untersuchungen von Nahrungs- und Genußmitteln, für den Fall, daß Schwierigkeiten dabei bestehen, nur solchen Chemikern übertragen werden sollen, die gerade auf dem einschlägigen Gebiete ausreichende Erfahrungen besitzen. Über die Erhebung der Anklage soll in allen irgendwie zweifelhaften Fällen nur nach Anhörung von ärztlichen oder gewerblichen, insbesondere von mit den Gewohnheiten des betreffenden Industriezweiges vertrauten Sachverständigen entschieden werden."

Der Erlaß stützt sich auf mehrfache Klagen von Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händlern, „daß infolge unzutreffender Gutachten Anklagen wegen Verfälschung von Nahrungsmitteln erhoben wurden, deren Grundlosigkeit sich nach Vernehmung geeigneter Sachverständiger später ergeben habe."

Das letztere mag vorgekommen sein, aber ebenso häufig ist es vorgekommen und kommt es noch vor, daß wirkliche Verfälschungen durch die Vernehmung nicht geeigneter bezw. unzuverlässiger Sachverständigen nicht zur Bestrafung gelangen. Und daß sich bei den Fabrikanten allerlei Gewohnheiten, aber strafbare Gewohnheiten ausbilden konnten, hat eben darin seinen Grund, daß es einerseits an maßgebenden amtlichen Begriffserklärungen, was unter einem reinen Nahrungsmittel dieser oder jener Art zu verstehen ist, fehlte, andererseits vielerorts bis jetzt überhaupt keine geordnete Lebensmittelkontrolle ausgeübt worden ist.

Wenn die Gewohnheit eines Industriezweiges als Grund der Straffreiheit angesehen werden soll, dann kann kaum mehr eine Verfälschung oder Unsitte gerichtlicherseits bestraft werden, denn ein solcher Grund kann fast für jede Verfälschung geltend gemacht werden. Die vielen Bestrafungen wegen Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz in den letzten Jahren würden aber eher einen Ministerialerlaß notwendig machen, der mit den Worten begänne: Quo usque tandem abutere patientia nostra!

Daß man in zweifelhaften Fällen auch gewerbliche Sachverständige mit heranzieht, um die Sachlage klar zu stellen, ist sehr vernünftig und geschieht auch recht häufig; daß aber der Arzt, der sich doch nur mit dem Menschen und der gesundheitlichen Frage der Nahrungs- und Genußmittel zu befassen hat, auch die Technik und die Gewohnheiten der Nahrungsmittelindustrie beurteilen und begutachten soll, dagegen wird er bei der an sich großen Vielseitigkeit des Studiums wie der Ausübung seines Berufes selbst am meisten Einspruch erheben.

Aber abgesehen von diesen sachlichen Bedenken gegen den letzten Erlaß muß es doch nach den verschiedensten Seiten hin verwirrend wirken, wenn innerhalb so kurzer Zeit, wie hier, in einem und demselben Staate von den einzelnen Behörden so vollständig sich widersprechende Erlasse betreffend die Kontrolle und die Rechtsprechung in der Nahrungsmittelgesetzgebung in die Öffentlichkeit gelangen und zwar um so mehr, als in der Kontrolle und Rechtsprechung auf diesem Gebiet an sich noch genug Unsicherheit herrscht.

Alle Erlasse und Verordnungen, welche die Durchführung des Nahrungsmittelgesetzes als eines Reichsgesetzes betreffen, können oder sollen auch nur von einer Reichsbehörde ausgehen. Alle von den einzelnen Bundesstaaten für die Durchführung dieses Gesetzes und seiner Nachtragsgesetze beabsichtigten Vorschriften und Erläuterungen sollten daher erst einer Zentralinstanz, hier dem Reichsamt des Innern, zur Prüfung bezw. Entscheidung vorgelegt werden, damit sie unter gleichzeitiger Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse miteinander in Einklang gebracht werden. Wenn jeder Bundesstaat oder gar jedes Ministerium desselben Bundesstaates für sich Verordnungen betreffend die Durchführung der einschlägigen Gesetze erlassen kann, so sind bei der Dehnbarkeit mancher Begriffe Widersprüche unvermeidlich und anstatt der erstrebten Ordnung schaffen die Gesetze Unordnung. Aus diesen Gründen ist die Einsetzung eines aus Vertretern der Wissenschaft, der Rechtspflege, der Verwaltung, des Gewerbes und des Handels bestehenden ständigen Beirates für die Reichsbehörde, der alle erwähnten einschlägigen Fragen prüft bezw. begutachtet, durchaus notwendig; die Anfänge dazu sind auch in gewissem Grade bereits im Reichsgesundheitsrat gegeben. Die Notwendigkeit dieser Einrichtung ist aber schon so häufig besprochen und anerkannt, daß es hieße, Eulen nach Spree-Athen tragen, wenn ich hierüber noch weitere Worte verlieren wollte. Mögen den öfters und vielerseits begründeten Wünschen endlich Taten folgen und mögen die vorstehenden Ausführungen hierzu aufs neue anregen.

Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Milchserums und ihren Wert für die Beurteilung der Kuhmilch.

Von

N. Schoorl und **Fred. Con.**

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam.

Das spezifische Gewicht der Milch würde wegen der bequemen und einfachen Ausführbarkeit seiner Bestimmung und seiner verhältnismäßig großen Konstanz ($D^{15°}_{15°}$ = 1,030—1,033 für normale holländische Milch) einer der wertvollsten Anhaltspunkte für die Beurteilung der Kuhmilch sein, wenn es nicht durch das Fett und durch die übrigen Milchbestandteile in entgegengesetzter Richtung beeinflußt würde, sodaß durch gleichzeitige Entrahmung und Wässerung ein Produkt mit normalem spezifischem Gewicht dargestellt werden kann.

Aus diesem Grunde läßt das spezifische Gewicht der Milch eine Schlußfolgerung auf ihre Güte nur dann zu, wenn gleichzeitig eine Fettbestimmung ausgeführt wird. Es leuchtet daher ein, daß für die Beurteilung der Wässerung nur diejenigen Größen in Betracht kommen, die von dem Fettgehalt unabhängig sind, also die Refraktion und das spezifische Gewicht des Milchserums, sowie das optische Drehungsvermögen und der Gefrierpunkt der Milch. Von diesen Größen ist nur das spezifische Gewicht des Milchserums für eine allgemeine Kontrolle zugänglich, da nur seine Bestimmung mittels eines einfachen, leicht zu beschaffenden Apparates möglich ist.

Die genannten Größen werden beeinflußt von den gesamten nichtfetten Bestandteilen der Milch (also vom Milchzucker, von den Eiweißstoffen und den anorganischen Bestandteilen) und da diese sowohl in ihrer absoluten Menge wie in ihrem Verhältnis zueinander sehr konstant sind, so zeigt natürlich auch ihre Summe, die sog. fettfreie Trockensubstanz einen ziemlich konstanten Wert, der bei holländischer Milch nach dem holländischen Codex alimentarius bei 8—9 °/o liegt.

Das spezifische Gewicht der entrahmten bezw. der fettfrei gedachten Milch ist von allen nichtfetten Milchbestandteilen abhängig. Die Entrahmung ist aber niemals vollkommen ausführbar. Das spezifische Gewicht der entrahmten Milch beträgt für die normale holländische Milch 1,0340—1,0375; es weist also ebenso wie das spezifische Gewicht der Milch selbst eine relative Schwankung von etwa 10 °/o auf.

Für das spezifische Gewicht der fettfrei gedachten Milch werden nach der von Bialon[1]) angegebenen Formel unter Annahme der spezifischen Gewichte 1,030—1,033 für die natürliche Milch und eines mittleren Fettgehaltes (für holländische Milch) von

[1]) Bialon (Milchwirtsch. Zentralbl. 1905, 1, 363) gibt für diese Berechnung die Formel $\sigma = \frac{100\,s - f}{100 - \frac{f}{0{,}933}}$ an, worin s das spezifische Gewicht und f den Fettgehalt der Milch bedeutet.

3,3 % die Werte 1,0336—1,0367 gefunden, während Lam[1]) durch Anwendung derselben Formel bei einer Reihe von holländischen Milchproben die Werte 1,0333—1,0367 gefunden hat. Es weisen daher auch diese Werte bei normaler holländischer Milch von verschiedener Herkunft und in verschiedenen Jahreszeiten eine relative Schwankung von etwa 10 % auf. Die Berechnung dieses spezifischen Gewichtes setzt aber die Bestimmung des Fettgehaltes und des spezifischen Gewichtes der Milch voraus.

Es fragt sich daher weiter, ob nicht die Refraktion und das spezifische Gewicht des Milchserums, obgleich diese nicht von allen nichtfetten Milchbestandteilen abhängig sind, ebenso gute Anhaltspunkte für die Beurteilung der Milch hinsichtlich einer Wässerung geben. Das spezifische Gewicht des Serums ist in der Hauptsache nur vom Milchzucker, den anorganischen Stoffen und einem kleinen Teil der Proteinstoffe abhängig. Da aber nächst dem Fett gerade die Proteinstoffe diejenigen Milchbestandteile sind, deren Menge den größten Schwankungen[1]) unterworfen ist, so liegt es auf der Hand, daß die Refraktion und das spezifische Gewicht des Milchserums keine größeren, sondern bei zweckmäßiger Darstellungsweise bei normaler Milch eher noch geringere Schwankungen aufweisen werden wie das spezifische Gewicht der fettfrei gedachten Milch.

Das Milchserum wird für diese Zwecke auf zwei verschiedene Weisen bereitet, nämlich durch freiwillige Gerinnung der Milch und durch künstliche Gerinnung durch den Zusatz einer verdünnten Säure.

Die freiwillige Gerinnung der Milch wird nach Reinsch und Lührig[2]) in der Weise ausgeführt, daß man die Milch in einer Flasche fest verschlossen über Nacht im Brutschrank — die Temperatur ist nicht näher angegeben — stehen läßt. Die Milch erreicht dadurch einen Säuregrad von ungefähr $^1/_{10}$ N.-Milchsäure, sodaß doch wenigstens 1 % des ursprünglich anwesenden Milchzuckers zersetzt wird. Dadurch wird aber das spezifische Gewicht des vom Coagulum abfiltrierten Serums nicht wesentlich beeinflußt und Reinsch und Lührig haben nachgewiesen, daß man genügend übereinstimmende Zahlen erhält, ob man nach der Koagulation die Milch noch 1—3 Tage bei 20° C aufbewahrt oder nicht. Die dadurch erzeugte Abnahme in dem spezifischen Gewicht des Serums bezeichnen sie als unbedeutend; sie beträgt im Mittel von 50 Proben 0,0002 und im Höchstfalle 0,0005. Man darf also annehmen, daß dieses Verfahren auch dann brauchbare Werte gibt, wenn die Säuerung bei etwas höherer oder niedrigerer Temperatur erfolgt.

Dieses Verfahren hat jedoch den grundsätzlichen Fehler, daß man eine nicht kontrollierbare Änderung in dem Gehalte an den nichtfetten Milchbestandteilen hervorruft, wenigstens eine Veränderung des Milchzuckers und vielleicht auch eine solche der Eiweißstoffe, Umsetzungen, die von den verschiedenen in der Milch zufällig vorherrschenden Bakterienarten doch wahrscheinlich nicht immer auf gleiche Weise erzeugt werden. Vielleicht ist dies der Grund, daß die Ergebnisse der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Milchserums bei Milchproben verschiedener Herkunft immer noch relative Schwankungen von nahezu 10 % aufweisen. Lam[3]) fand bei

---

[1]) Lam, Über die Bedeutung der physikalisch-chemischen Methoden der Milchprüfung. — Pharm. Weekbl. 1907, 44, 695.

[2]) Vergl. u. a. Sherman, Journ. of Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 1719; diese Zeitschrift 1907, 13, 280.

[3]) Diese Zeitschrift 1900, 3, 521—531.

er Untersuchung nach diesem Verfahren bei 295 Proben normaler holländischer Milch n den Jahren 1904—1907 Zahlen von 1,027—1,030. Jedenfalls aber ist diese notwendige Zersetzung der Milch bei der spontanen Säuerung die Ursache dafür, daß die gefundenen Zahlen mit den bei der Gerinnung durch Essigsäure gewonnenen nicht vergleichbar sind und nach Bialon immer etwas höher (im Mittel 0,0012) ausfallen.

Die Gerinnung mittels Essigsäure hat den Vorteil, daß sie ohne Brutschrank von jedermann in kurzer Zeit ausgeführt werden kann; man bedient sich dabei einer Essigsäure, die dasselbe spezifische Gewicht hat wie es im Mittel das Milchserum zeigt (20%-ige Essigsäure hat das spezifische Gewicht $D\frac{15^0}{15^0} = 1,0284$) oder einer solchen, die gleiche Refraktion zeigt, wie im Mittel das Milchserum (14%-ige Essigsäure hat einen Brechungskoeffizienten $[n]_D = 1,3433$ bei 17½° C). Die kurze Berührung mit der Säure wird viel weniger an den normalen Milchbestandteilen ändern können, als die freiwillige Gerinnung im Brutschrank und daher ist anzunehmen, daß dieses Verfahren, wenn durch eine genaue Vereinbarung Fehler in der Ausführung ausgeschlossen werden, viel weniger schwankende Ergebnisse für normale Milch liefern wird, als sie bei durch freiwillige Säuerung gewonnenem Milchserum erhalten werden. Aus diesem Grunde hat sich auch die Gerinnung durch Essigsäure bei der Bestimmung der Refraktion, neben dem Verfahren der freiwilligen Säuerung bereits einen Platz erobern können. Nach dem Verfahren von Ripper[1]) (Koagulation von 10 ccm Milch mit 5 Tropfen 20%-iger Essigsäure bei 80° C während 1—2 Minuten) wurden von diesem für normale Milch Zahlen von 1,3430—1,3442 für $[n]_D$ bei 18° C gefunden, während Lam für normale holländische Milch mit der Methode der freiwilligen Säuerung Schwankungen im Brechungsindex von 1,3429—1,3440 bei 17½° C angibt. Da man diese Zahlen auf den Brechungsindex des Wassers (1,3330) beziehen muß, so zeigen demnach die beiden Angaben relative Schwankungen von 10% in der durch die Milchbestandteile verursachten Erhöhung der Refraktion gegenüber der des Wassers. Die Erscheinung, daß dessenungeachtet für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Serums fast ausschließlich die freiwillige Säuerung und nur selten die Gerinnung mittels Essigsäure angewendet wird, ist einigermaßen befremdend, sie hat aber vielleicht ihre Ursache in der von Bialon[2]) ausgesprochenen Ansicht, daß die Ergebnisse der Bestimmung bei der Koagulation durch Essigsäure weniger konstant seien und insbesondere von der kürzeren oder längeren Erhitzungszeit und der Art des Filtrierens sowie davon, ob ein- oder mehrmals filtriert wird, abhängig seien. Bewiesen ist aber diese Angabe von Bialon durchaus nicht, denn aus der von ihm veröffentlichten Tabelle geht nur hervor, daß Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Methode der freiwilligen Säuerung und denen der Essigsäure-Gerinnung vorhanden sind, und daß die ersteren immer höher, die Differenzen aber nicht konstant sind. Die sich hierbei zeigenden Unregelmäßigkeiten sind aber, wie oben bereits angedeutet ist, eher auf Rechnung der freiwilligen Gerinnung zu schreiben; sie können aber niemals beweisen, daß das Verfahren der Essigsäure-Gerinnung unregelmäßige Werte gibt. Überdies treten dieselben unregelmäßigen Differenzen auch bei der Bestimmung der Refraktion hervor.

Die Tabelle von Bialon weist folgende Werte auf:

---

[1]) Wiener Landw. Zeitung 1903.
[2]) Milchw. Zentralbl. 1905, 1, 364.

Probe	Spezifisches Gewicht			Refraktion		
	Freiwillige Gerinnung	Essigsäure-Gerinnung	Differenz	Freiwillige Gerinnung	Essigsäure-Gerinnung	Differenz
I	1,0284	1,0266	0,0018	1,3437	1,3427	0,0010
II	1,0284	1,0270	0,0014	1,3436	1,3429	0,0007
III	1,0285	1,0277	0,0008	1,3437	1,3433	0,0004
IV	1,0275	1,0268	0,0007	1,3439	1,3431	0,0008

Anscheinend sind hier die Unterschiede zwischen den beiden Methoden für das spezifische Gewicht größer als für die Refraktion; in Wirklichkeit sind sie aber kleiner, denn man muß die ersteren auf den Wert 1,0000, die letzteren aber auf den Wert 1,3330 (Refraktion des Wassers) beziehen. Demnach betrugen die Differenzen in Prozenten ausgedrückt:

Probe	Spezifisches Gewicht	Refraktion
I	6,5 %	10 %
II	5,0 „	7 „
III	3,0 „	4 „
IV	2,5 „	8 „

Hieraus geht schon deutlich hervor, daß die gefundenen Werte von Bialon nicht richtig ausgelegt sind und daß man nicht berechtigt ist, auf Grund seiner Angaben die Methode der Essigsäure-Gerinnung für die Bestimmung der Refraktion als brauchbar, dagegen für die des spezifischen Gewichtes als unbrauchbar zu bezeichnen; eher ist die entgegengesetzte Schlußfolgerung berechtigt. Wir haben daher die Behauptungen von Bialon näher nachgeprüft und uns bemüht, ein brauchbares Verfahren für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Milchserums zu finden.

Die Ursache, welche Bialon für die oben gezeigten unregelmäßigen Differenzen angibt, sind namentlich die angeblich verschiedenen Mengen Calcium, Phosphorsäure und Casein, welche gelöst in das Serum übergehen, je nachdem man bei der Essigsäure-Gerinnung einmal oder mehrmals filtriert bezw. kürzer oder länger erhitzt. Demgegenüber haben wir bei unseren Versuchen [1]), trotzdem wir sehr verschiedene Arten der Filtration anwendeten — wir benutzten teils lockeres Filtrierpapier teils Kieselgur — niemals einen Unterschied in der vierten Dezimalstelle der spezifischen Gewichte gefunden, vorausgesetzt daß man, was bei jeder Filtration erforderlich ist, die ersten Anteile der Filtrate beseitigt.

Ferner fanden wir, daß bei Abänderung der angewendeten Essigsäuremenge und der Erhitzungstemperatur (nicht über 85°) oder der Erhitzungsdauer niemals ein Unterschied in der Stärke der Calcium- oder der Phosphorsäure-Reaktion des Filtrates wahrzunehmen war, daß vielmehr die Unterschiede lediglich auf die verschiedenen Mengen der gelösten Proteinstoffe zurückzuführen waren, welche Unterschiede deutlich bei der Fällung der Filtrate mit Formalin in der Kochhitze erkennbar waren. Nur wenn man über 85° C erhitzt, fällt ein Teil des Albumins und damit ein Teil der Phosphorsäure mit aus. Dieser Unterschied ist am deutlichsten, wenn man 100 ccm Milch mit 2 ccm 20%-iger Essigsäure 2 Minuten lang auf 80° C und auf 100° C erhitzt. Im ersteren Falle gibt das Filtrat mit Formalin im Wasserbade eine starke Fäl-

[1]) So wurde z. B. bei einer mittels Essigsäure bei 70—75° koagulierten Milch das spezifische Gewicht des Serums bei der Filtration durch ein Faltenfilter zu 1,02612 und bei der durch Kieselgur zu 1,02617 gefunden.

ung, im zweiten Falle nur noch eine opalisierende Trübung. Auch die Phosphorsäure-Reaktion, mittels des Molybdänreagenses, ist im ersten Falle stärker wie im zweiten.

Wir haben ferner Versuche darüber angestellt, welchen Einfluß die Abweichungen in der Essigsäure-Konzentration, der Erhitzungstemperatur und der Erhitzungsdauer auf die Ergebnisse haben, nachdem eine vorläufige Untersuchung ergeben hatte, daß 2 ccm 20%-ige Essigsäure (Spez. Gew. 15°/15° = 1,0284) auf 100 ccm Milch für die Koagulation ausreichend sind und nach kurzer Erhitzung auf 70—75° C ein fast klares Filtrat erhalten wird.

Alle spezifischen Gewichtsbestimmungen (15°/15°) wurden bei diesen Versuchen mit Hilfe eines Pyknometers von 50 ccm Inhalt und Wägung auf einer analytischen Wage so genau wie möglich ermittelt. Es ist selbstverständlich, daß in der Praxis der Milchkontrolle die Bestimmung bis auf einige Einheiten in der vierten Dezimalstelle mit Hilfe eines Laktodensimeters (nach Soxhlet) oder mittels der hydrostatischen Wage ausreicht.

Die Ergebnisse unserer Versuche waren folgende:

1. Einfluß der Essigsäure-Konzentration.

Spezifisches Gewicht der benutzten Essigsäure 1,02920; Koagulation im Wasserbade bei 70—75° C während 2 Minuten:

ccm 20%-ige Essigsäure auf 100 ccm Milch	Spezifisches Gewicht des Serums	Differenz
2 ccm	1,02867	
		0,00003
5 „	1,02870	
		0,00017
8 „	1,02887	
		0,00008
12 „	1,02895	
		0,00005
15 „	1,02900	

Es zeigt sich also eine regelmäßige aber sehr kleine Steigerung des spezifischen Gewichtes bei zunehmender Essigsäure-Konzentration. Die ganze Differenz von 0,00033 zwischen 2 und 15 ccm Essigsäure würde sich noch auf 0,00027 reduzieren, wenn die Essigsäure genau 20%-ig (Spez. Gew. 1,0284) gewesen wäre. Die Differenz selbst zwischen 2 und 5 ccm Essigsäure ist aber in der Praxis ganz zu vernachlässigen. (Diese Konzentration ist 0,6—1,6-normal, stimmt also mit der Säurekonzentration bei der freiwilligen Gerinnung.)

2. Einfluß der Erhitzungstemperatur.

Die Koagulation wurde mit 2 ccm Essigsäure (20%-ig) auf 100 ccm Milch (anderes Muster) durch Erwärmung im Wasserbade während 2 Minuten vorgenommen.

Die Temperatur wurde an einem in die Milch gestellten Thermometer abgelesen und nach der Erwärmung das Gefäß zur Abkühlung in kaltes Wasser gestellt. Die Ergebnisse waren folgende:

Temperatur	Spezifisches Gewicht	Differenz
60—65°	1,02844	
		0,00068
70—75°	1,02776	
		0,00052
80—85°	1,02724	

Die Schwankungen in den spezifischen Gewichten sind hier ziemlich groß. Mit steigender Temperatur nimmt das spezifische Gewicht ab, offenbar dadurch, daß ein größerer Teil der Eiweißstoffe (vielleicht außer dem Casein auch ein Teil des Albumins) koaguliert wird. Dies konnte auch durch Erwärmen des Filtrats mit Formalin im Wasserbade bestätigt werden.

Die Koagulationstemperatur wurde nicht unter 60° C genommen, weil sich das Serum dann viel weniger klar abfiltriern läßt, und nicht über 85° C, weil dann eine merkliche Volumenänderung durch Wasserverdampfung eintreten könnte.

Jedoch ist auch dieser Einfluß nicht so groß, daß die Temperatur während der Koagulation ängstlich genau eingehalten zu werden braucht. Im Mittel betrug die Differenz zwischen 60° und 85°, für 20° nur 0,0012, also für 5° Temperaturunterschied nur 0,0003. Drei Einheiten in der vierten Dezimalstelle sind aber als die Grenze der erreichbaren Genauigkeit bei Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels des Laktodensimeters anzunehmen und auch Reinsch und Lührig bezeichnen eine solche Abweichung als eine zu vernachlässigende Differenz. Wenn man also die Temperatur während 2 Minuten auf 70—75° C hält, ist die erreichte Genauigkeit für die Praxis schon genügend.

3. Einfluß der Erhitzungsdauer.

Die Koagulation erfolgte mit 2 ccm Essigsäure (20 %-ig) durch Erwärmung in demselben Bade auf 70—75° C (Milchmuster III). Die Ergebnisse waren folgende:

Dauer der Erhitzung	Spezifisches Gewicht	Differenz
2 Minuten	1,02745	
5 „	1,02745	0
10 „	1,02731	0,00014
20 „	1,02724	0,00007
60 „	1,02701	0,00023

Auch hier zeigt sich also eine regelmäßige aber sehr geringe Änderung des spezifischen Gewichtes und zwar eine Abnahme mit der Verlängerung der Erhitzungsdauer; vielleicht ist auch diese Abnahme wieder durch eine vollständigere Koagulation des Albumins verursacht. Jedenfalls ist dieser geringe Einfluß, der für 60 Minuten nur 0,00044 beträgt, zu vernachlässigen und zwischen 2 und 5 Minuten selbst bei der pyknometrischen Bestimmung nicht bemerkbar.

Durch diese Untersuchung ist erwiesen, daß den Angaben über die Unbrauchbarkeit der Essigsäure-Koagulation für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Milchserums kein Wert beizumessen ist und daß die Methode leicht so vereinbart werden kann, daß sie wenigstens ebenso konstante Werte gibt, wie die Methode der Gerinnung im Brutschrank, während sie überdies viel schneller und für die meisten Analytiker viel bequemer ausführbar ist.

Wir schlagen daher folgendes Verfahren für die Ausführung der Bestimmung vor:

100 ccm Milch werden mit 2 ccm 20 %-iger Essigsäure (das spezifische Gewicht dieser Säure darf von 1,027—1,030, also der Gehalt von 19—21 % schwanken), gemischt und 2—5 Minuten lang im Wasserbade auf 70—75° C erwärmt (das Thermometer ist in die Milch zu stellen). Darauf wird das Gefäß in kaltes Wasser gestellt (dies ist nur nötig um weiterem Verlust durch Verdampfung vorzubeugen), nach vollständiger Abkühlung durch Papier filtriert, die ersten 10 ccm beseitigt und von dem opalisierenden Filtrat wird bei 15° C das spezifische Gewicht (bezogen auf Wasser von 15°; bis zur vierten Dezimalstelle genau) pyknometrisch oder durch die hydrostatische Wage bestimmt.

Um das spezifische Gewicht mittels eines genauen Laktodensimeters (Soxhlet) bestimmen zu können, muß man entsprechend mehr Milch und Essigsäure (z. B. ½ Liter Milch und 10 ccm Essigsäure) verwenden und während der Filtration, welche am Ende langsam vor sich geht, den Trichter bedecken.

Durch die vorliegenden Untersuchungen ist natürlich nicht bewiesen, daß das nach dieser Vorschrift bestimmte spezifische Gewicht des Michserums bei reiner Milch nicht mehr schwankt wie das spezifische Gewicht des Milchserums bei der spontanen Gerinnung. Dies ist mit Gewißheit nur durch vergleichende Untersuchungen großer Serien von Milchproben zu beweisen, wofür uns bisher die Gelegenheit fehlte. Es ist aber wohl sehr wahrscheinlich, daß das spezifische Gewicht des durch Essigsäure-Gerinnung gewonnenen Milchserums eine für die Beurteilung der Milch hinsichtlich einer Wässerung sehr wichtige Größe sein wird.

Juli 1907.

Zur Kritik der Honigprüfungsmethoden von Oscar Haenle[1]).

Zurückweisung der von J. Fiehe-Straßburg gegen uns erhobenen Angriffe.

Von

Dr. **Paul Lehmann** und Dr. **Hermann Stadlinger** in Erlangen.

In dieser Zeitschrift[2]) nimmt Herr Dr. J. Fiehe, Assistent des von Dr. O. Haenle in Straßburg geleiteten chemischen Laboratoriums des elsäßisch-lothringischen Bienenzüchtervereins, Veranlassung, zugunsten der von uns[3]) angetasteten Haenle'schen Untersuchungsmethoden eine Lanze zu brechen. Wir sind überrascht, eine Erwiderung nicht von derjenigen Seite zu erhalten, von welcher wir sie eigentlich erwarteten, sodaß sich unsere heutige Gegenkritik unliebsamerweise z. T. an eine Adresse richten muß, die, im Grunde genommen, anders lauten sollte.

Die aus Straßburg gegen uns erhobenen Angriffe gipfeln im wesentlichen

1. in dem Vorwurf, wir schenkten bei der Honiganalyse den äußeren Eigenschaften (Konsistenz, Farbe, Geschmack, Aroma) zu wenig Beachtung (Würzburger Honigprozeß)[4]),
2. in der Einwendung, wir hätten unser absprechendes Urteil über den Wert der Haenle-schen Zuckerformeln nur durch Heranziehung abnorm zusammengesetzter Honige aufgebaut.

Wir müssen gestehen, daß uns der Versuch Fiehe's, die Haenle'sche Arbeitsmethode zu rehabilitieren, nach jeder Richtung hin gescheitert erscheint, und sehen uns veranlaßt, nach wie vor an dem Seite 419 unserer Arbeit niedergelegten Schlußsatz 1 festzuhalten.

Es sei uns zunächst erlaubt, einen Rückblick auf den „Würzburger Honigprozeß" zu werfen. Ein goldgelber, grünlich schimmernder Honig von dickflüssiger Konsistenz, sehr süßem Geschmack und konfitürenartigem Aroma wurde vom Haenle'schen Institut auf Grund dieser Kriterien, wie im Hinblick auf die wenigen analytischen Daten: Dextrin 0[5]), Polarisation (1 + 2) +7° Soleil-Dubosq, Erkennungsreaktion negativ, als ein Gemisch aus schlecht invertierter Saccharose (Krystallzucker) mit geringem Zusatz von Wiesenblütenhonig bezeichnet. Der Umstand, daß die Analysenaufstellung keinerlei Auskunft über den tatsächlichen Gehalt des Honigs an Saccharose, Dextrin, Nichtzucker, Mineralstoffen und Trockensubstanz gab, veranlaßte den einen[6]) von uns, eine solche Analyse als unvollständig zu bezeichnen, dies um so mehr, als die erwähnte „Erkennungsreaktion" als „Geheimreaktion" des Haenle'schen Instituts bisher keinerlei Nachprüfung seitens der Fachgenossen unterzogen worden war. Mit dieser

---

[1]) O. Haenle, Die Chemie des Honigs. 3. Auflage. Straßburg 1895.

[2]) Diese Zeitschrift 1907, **14**, 299.

[3]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 397.

[4]) Vergl. Utz, Der Würzburger Honigprozeß etc. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1906, **12**, 467.

[5]) Auf Grund der Alkoholprobe.

[6]) Stadlinger.

Kritik sollte selbstverständlich die Frage, ob nun jener Honig echt oder gefälscht sei, eine offene bleiben. Das Einfachste wäre wohl gewesen, die Verhandlung auszusetzen und den verdächtigen Honig einem weiteren Laboratorium zur vergleichenden und ergänzenden Untersuchung zu überweisen. Daß dies versäumt wurde, bedauern wir in hohem Grade, denn auch uns wäre jede weitere Klärung jener ohne Frage dunklen Angelegenheit hochwillkommen gewesen. Da uns Fiehe in seiner Entgegnung geradezu zu einer erneuten Begründung unseres sowohl in Würzburg wie in unserer Veröffentlichung in dieser Zeitschrift hinreichend vertretenen Standpunktes herausfordert, möge der Hebel unserer Gegenkritik bei der nach ihm so außerordentlich beweiskräftigen Geschmacksprobe zuerst einsetzen.

Das Straßburger Laboratorium bezeichnete in der Analyse den fraglichen Honig als „sehr süß" schmeckend, von „konfitürenartigem" Aroma [1]). Wenn diese Merkmale wirklich so typische Kennzeichen für eine Kunsthonig-Beimengung sein sollen, dann fragen wir uns überrascht, wie Haenle in seiner Übersicht echter Honige, die er S. 30 ff. seines Buches bringt, von 171 Honigen rund 10% mit dem Prädikat „sehr süß" bezeichnen konnte. Demnach müßte der Schwerpunkt seiner subjektiven Wahrnehmungen auf „aromatischem Gebiete" liegen, was sich naturgemäß unserer Diskussion entzieht. Welche große Vorsicht aber in dieser Hinsicht geboten ist, möge aus folgenden Erfahrungen, die uns E. von Raumer gütigst mitteilte, hervorgehen:

Um den Wert der subjektiven Wahrnehmungen als Hilfsmittel für die Beurteilung der Honige zu erproben, übergab genannter Forscher ungefähr 30 Honige an drei der erfahrensten Zungensachverständigen aus der Imkerpraxis mit der Bitte um gutachtliche Äußerung. Das Ergebnis dieser Prüfung war recht entmutigend. Nur in 5 Fällen zeigten die Gutachten eine Übereinstimmung; alle übrigen Aussagen widersprachen sich derart, daß oft der gleiche Honig von der einen Seite bald für rein, von der zweiten wieder für parfümiert, von der dritten Seite endlich als Honig-Kunsthonig-Gemisch erklärt wurde.

Aber auch in Kreisen der Zungensachverständigen selbst wird der Wert von Geruchs- und Geschmacksprobe recht verschiedenartig eingeschätzt. Während die einen Gutachter versichern, daß es ihnen gelungen sei, durch genannte Kriterien z. B. Invertzuckerbeimengungen bis herunter zu 20% zu erkennen, teilt uns ein anderer hervorragender Sachverständiger aus der Imkerpraxis auf eine diesbezügliche Anfrage wörtlich folgendes mit:

„Es geht mir soviel Honig aus allen Gegenden Deutschlands durch die Hände, aber wie oft passiert es mir, daß ich einen bestimmten Honig eines Lieferanten anzweifle und nachher muß ich nach eingezogenen Erkundigungen (bei Vereinsvorständen etc.) zugeben, daß bei dem Manne eine Fälschung ausgeschlossen ist. Es gibt eben zu viele Sorten, deren Verschiedenheit wieder durch so mannigfaltige Einflüsse unbekannter Art hervorgerufen wird, daß man da von einer Irrung in die andere gerät. Es ist mir nicht unbekannt, daß es Imker gibt, welche sich für fähig halten, auf Zungen- oder Geruchsprobe vor Gericht als Sachverständige mit wahrer Kennermiene auszusagen; aber wie wertvoll solch ein Urteil ist, haben ja die häufig genug vorkommenden Blamagen bewiesen, indem sie echt für falsch und umgekehrt erklärten. Ich für meine Person muß gestehen, daß ich, ganz grobe Fälschungen ausgenommen, weiß, daß ich nichts weiß."

Wir geben diese Ausführungen eines der bedeutendsten Großbienenzüchter Deutschlands wieder, ohne uns hier weder für die eine noch andere Richtung zu entscheiden. Unsere kühle Zurückhaltung aber, der wir auf S. 398 unserer Arbeit dadurch Ausdruck verliehen, daß uns die Geschmacksprobe zwar als gute Vorprobe, jedoch nur in den seltensten Fällen, namentlich wenn die chemische Analyse auf schwachen Füßen steht, beweiskräftig erscheint, möge durch obengenanntes Zitat hinreichend begründet sein [2]).

---

[1]) Vergl. S. 399 unserer Arbeit.

[2]) Sonderbarerweise stellt Fiehe am Schlusse seiner Erwiderung den Satz auf: „Der Honig verlangt als Produkt des organischen Lebens eine individuelle Beurteilung, je nach den Jahren und nach der Tracht." Wenn diese These in vollem Umfange aufrecht erhalten werden soll, dann ist die Beurteilung von Auslandshonigen wohl in den meisten Fällen unmöglich. Fiehe hätte gerade im Würzburger Falle, dem ausschließlich Auslandshonige, die wohl auch Fiehe „nach den Jahren und der Tracht" unbekannt waren, zugrunde lagen, davon Abstand nehmen müssen, ein Urteil über ihre Reinheit abzugeben.

Wir gehen weiter zur „Konsistenz" des beanstandeten Honigs, aus dessen „Dickflüssigkeit" Haenle und Fiehe in Hinblick auf die Rechtspolarisation den Schluß ziehen, daß der Nichteintritt einer Krystallisation auf die Anwesenheit von Rohrzucker zurückgeführt werden müsse. Ist diese Annahme auch nicht von der Hand zu weisen, so ergibt sich doch andererseits wieder die unabweisbare Pflicht, solche Behauptungen durch eine exakte Saccharosebestimmung zu stützen, wie auch durch eine Wasserbestimmung den etwaigen Einwurf, daß ein abnormer Wassergehalt mit der Dickflüssigkeit im Zusammenhang stände, auszuschalten. Beide Angaben fehlten in der Haenle'schen Analyse; die „Behauptungen" der Analytiker müssen daher auf das Maß bloßer „Vermutungen" reduziert werden.

Auch die Farbe eines Honigs, der Haenle und Fiehe eine außerordentliche Bedeutung zuerkennen, bietet unseres Erachtens nur selten Anhaltspunkte zur Beurteilung, da erfahrungsgemäß nicht einmal die Honige derselben Pflanze in allen Gegenden gleich gefärbt sind, überdies z. B. hellgefärbte Tannenhonige vorkommen, die teils der bekannten dunklen Tannentracht, teils einer außergewöhnlich hellen Blütentracht entstammen.

Eine besondere Beweiskraft scheinen Haenle und Fiehe der Dextrinreaktion beizumessen. Dieselbe bildet, wie wir bereits in unserer Arbeit anerkannten, im allgemeinen ein gutes Mittel zur Unterscheidung von dextrinarmen und dextrinreichen Honigen. Doch zeigt die Aufstellung der vielen Honiganalysen, die uns Haenle in seiner „Chemie des Honigs" gibt, daß selbst echte Honige mit starker, durch Dextrin bedingter Rechtsdrehung (+6°, +30° Soleil-Dubosq) oft nur schwache Dextrinreaktion beim Überschichten der Honiglösung (1 + 2) mit Alkohol ergeben können. Daß die Dextrinreaktion unter Umständen ganz versagen kann, dürfte ein Beispiel beweisen, das uns inzwischen aus der Literatur bekannt wurde und wohl am ersten geeignet ist, die Zuverlässigkeit dieses von Haenle und Fiehe als besonders wertvoll betonten Beweismittels erheblich zu erschüttern. Der nachstehend angeführte Fall zeigt uns zugleich, daß sich selbst Haenle irren kann, der Inhaber desselben Instituts, das uns gegenüber seine subjektive Infallibilität durch einen Hinweis auf seine „25-jährige Praxis" und den Besitz von „5 Bienenstöcken"[1]) betonen zu müssen glaubt.

Einer Mitteilung der Helfenberger Annalen (1892)[2]) zufolge hatte Amthor, um die Unbrauchbarkeit der Haenle'schen dialytischen Methode zu beweisen, einen nachweislich mit 25% Stärkesirup verfälschten Honig mit gleichen Teilen eines sehr stark linksdrehenden Honigs vermischt, mit etwas Karamel dunkel gefärbt und das nunmehr 12,5% Stärkesirup und ungefähr 4,65% Dextrin enthaltende Gemisch an Haenle zur Untersuchung gesandt. Das von Haenle über diesen Honig erstattete Gutachten lautete:

„No. 1087. Der Honig, der dem Laboratorium zur chemischen Analyse übersandt wurde, ist braun, von der Konsistenz eines dünnen Sirups, der Geschmack ist süß, mit ziemlich schlechtem Blütenaroma versehen, Dextrin ist keines vorhanden. (!) Die Polarisation in Lösung 1 + 2 im Soleil-Dubosq ist = —40. Der Honig dürfte etwas dicker sein, er ist aber ein echtes Produkt, das nicht zu beanstanden ist."

Naturgemäß konnte eine Erwiderung auf die Amthor'sche Veröffentlichung von seiten Haenle's nicht ausbleiben. Die Helfenberger Annalen berichten über Haenle's Antwort[3]) folgendes:

„Im Falle Farny, dem ersten Rappoltsweiler Honig, muß ich also wohl ein theoretisch zusammengemischtes Präparat nicht erkannt haben. Ich sage theoretisch, weil die geringe Rechtsdrehung, die durch das geringe Quantum Glykose[4]) bedingt war, durch einen sehr stark linksdrehenden Honig, der auch noch künstlich dem anderen Honig zugesetzt wurde, teilweise aufgehoben wurde; diesem Gemisch wurde dann noch Zuckercouleur zugesetzt, damit es die Tannenhonigfarbe erhalten soll."

Wegen dieser Veröffentlichung wurde gegen die „Helfenberger Annalen" von Haenle[5]) der Vorwurf einer „subjektiven Kritikführung" ausgesprochen, was uns freilich unverständlich

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 300.

[2]) Nach einem Sonderabdruck aus dem Journal der Pharmazie für Elsaß-Lothringen.

[3]) Journ. d. Pharmaz. f. Elsaß-Lothringen 1893, 2.

[4]) Glykose = Stärkesirup.

[5]) Haenle, Chemie des Honigs. 3. Aufl. S. 108.

ist, da sich E. Dieterich in seinen Angriffen durchaus innerhalb der Grenzen des Sachlichen bewegte.

Wir stellen aus dem Inhalte des erwähnten Haenleschen Gutachtens lediglich fest: Negative Dextrinreaktion, trotz anwesender Dextrinmengen; Versagen der Geschmacksprobe; Beobachtung einer abnorm hohen Linksdrehung, im Gegensatz zur Haenle'schen Theorie der Stärkesirupformeln [1]).

Ein weiterer Kommentar dürfte überflüssig sein! Wohl aber halten wir die Forderung aufrecht, daß solche schwerwiegenden Folgerungen, wie sie von Haenle und Fiehe bei ihrer Würzburger Beanstandung aus dem Nichteintritt einer Dextrinreaktion gezogen wurden, nur dann einen Anspruch auf Beweiskraft erheben können, wenn eine quantitative Dextrinbestimmung den Befund der qualitativen Vorprüfung ergänzt.

Unser Urteil über den Wert der geheimen „Erkennungsreaktion" Haenle's, die eine verbesserte Ley'sche Silberprobe sein soll, glauben wir hinreichend in unserer ersten Arbeit begründet zu haben. Wie aber Fiehe in seiner Entgegnung die Ergebnisse der jüngst erschienenen Abhandlung von Utz [2]): „Über die Ley'sche Reaktion zur Unterscheidung zwischen Kunsthonig und Naturhonig" geradezu als Beweismittel für die absolute Zuverlässigkeit dieser Probe heranziehen konnte, bleibt uns unverständlich! Utz gelangt doch u. a. zu folgendem Schlusse: „Ein ausschlaggebender Wert kommt ihr jedoch nicht zu, da sie auch bei bestimmt reinem Naturhonig ausbleiben kann".

Die Ausführung dieses Satzes enthebt uns der Mühe weiterer Worte, um so mehr als ja gerade Utz nachwies, daß die Silberprobe bei erhitzten naturreinen Honigen versagt. (Im Würzburger Prozeß handelte es sich um erhitzte Honige!).

Gleich unerklärlich bleibt uns der Satz: „Die approximative Berechnung des Saccharose-Gehaltes war für uns nicht maßgebend . . . .", dem wir auf S. 299 der Fiehe'schen Veröffentlichung begegnen. Wir fürchten, daß sich genannter Autor durch Hervorkehrung dieses Standpunktes nicht nur allein mit unserer Anschauung sondern auch mit derjenigen seiner übrigen Fachgenossen in Widerspruch gesetzt hat, denn ein Gutachten: „. . . . besteht aus schlecht invertierter Saccharose (Krystallzucker) . . . . verfälscht" kann doch wohl nur dann Anspruch auf Beweiskraft erheben, wenn eine exakte Saccharosebestimmung vorliegt. Im anderen Falle verstößt der Gutachter gegen jedes Prinzip nahrungsmittelchemischer Kritik.

Die quantitative Saccharosebestimmung mußte doch für Haenle und Fiehe aus anderen Gründen wichtig sein! Wie wir bereits oben erwähnten, schließen beide Gutachter aus dem „Klarbleiben" des verdächtigen Honigs auf die Anwesenheit erheblicher Saccharosemengen, aus diesen wieder auf eine Verfälschung mit Handelsinvertzucker, der nach ihrer Ansicht wegen seines erheblichen Saccharosegehaltes von 29—32% keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Letztgenannte Meinung steht durchaus im Widerspruch mit unseren Erfahrungen. Eine von uns analysierte, aus 34,8% Saccharose und 42,3% Invertzucker bestehende Handelsware zeigte nach 14-tägigem Stehen leichte Trübung, die immer weiter um sich griff, bis schließlich der Boden des Gefäßes mit einem starken, feinkrystallinischen Bodensatz erfüllt war. Demnach haben es selbst 34,8% Saccharose nicht vermocht, die Krystallisation dieses Präparates hintanzuhalten. In jedem Falle also waren die von Haenle und Fiehe aus Konsistenz und Polarisationsziffer gezogenen Schlüsse lediglich Vermutungen, welche jeder Stütze durch einwandfreie Beweise entbehrten.

Was nun endlich die approximative Saccharosebestimmung auf Grund der Haenle'schen Saccharose-Formel betrifft, so glauben wir die Haltlosigkeit derartiger Berechnungen, selbst wenn sie nur bloße Schätzungen sein sollen, mit genügender Ausführlichkeit in unserer ersten Arbeit dargelegt zu haben.

---

[1]) Ginge die Haenle'sche Stärkesirupformel 0,3 (P+30) von richtigen Voraussetzungen aus, so hätte der von Amthor an Haenle übersandte Honig = + 11,6° Soleil-Dubosq drehen müssen.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 24, 993 ff.

Damit ist für uns die Analysenangelegenheit des Würzburger Honigprozesses erledigt; unseren Standpunkt, daß der von Haenle und Fiehe beanstandete Honig mit unzureichenden Beweismitteln als verfälscht bezeichnet wurde, halten wir nach wie vor aufrecht.

Die Einwendungen, die Fiehe gegen unsere Kritik der Haenle'schen Stärkesirup- und Saccharose-Formeln erhebt, beginnen mit den Worten[1]:

„Die Formeln sind zweifellos in der auf Grund mathematischer Erwägungen von Stadlinger und Lehmann angegebenen Form richtiger; es ist aber von einer völlig genauen Bestimmung der Saccharose bezw. des Stärkesirups mit Hilfe dieser Formeln niemals die Rede gewesen, sondern stets von einer annähernden Bestimmung der Handelsverfälschungen".

Wir nehmen von dieser Erklärung mit Befriedigung Kenntnis, denn sie bestätigt unsere wiederholt ausgeprochene Behauptung, daß die Haenle'schen Formeln an und für sich schon unrichtig sind. Eine Gegenüberstellung von Haenle's Formeln mit den sich auf Grund unserer mathematischen Ableitung ergebenden Formeln dürfte ohne weiteres zeigen, daß bei Anwendung der erstgenannten Formeln sich schon ganz erhebliche Abweichungen von der Theorie ergeben müssen.

Stärkesirup-Formeln		Saccharose-Formeln	
Nach Haenle	Nach mathematischer Ableitung	Nach Haenle	Nach mathematischer Ableitung
0,3 (P + 30)	0,256 (P + 30)	0,75 (P + 30)	0,6011 (P + 30)
Die Ergebnisse der Haenle'schen Formeln weichen von der Theorie um etwa 17 % ab.		Die Ergebnisse der Haenle'schen Formeln weichen von der Theorie um etwa 25 % ab.	

Wir würden diesen Differenzen keine weitere Beachtung schenken, wenn es nicht gerade Haenle gewesen wäre, der in seiner „Chemie des Honigs" durch ein Beispiel[2]) die Zuverlässigkeit der Stärkesirupformel 0,3 (P + 30) dadurch zu beleuchten sucht, daß er aus der Drehungsziffer eines Gemisches aus gleichen Teilen Blütenhonig und Stärkesirup = +141,5° Soleil-Dubosq an Stelle der theoretischen Einwage von 50%, 51,45% Stärkesirup wiederfindet. Wir kamen bekanntlich auf Grund von Berechnungen und praktischen Versuchen in unserer Arbeit[3]) zu dem Schlusse, dafür keine Erklärung zu haben, daß Haenle statt des theoretischen Drehungswertes von +167,5° Soleil-Dubosq, eine Polarisationsziffer von +141,5° Soleil-Dubosq ablas und nichtsdestoweniger nur eine Abweichung um 1,45% Stärkesirup von der Theorie erzielte. Einer Aufklärung über diese, uns völlig unerklärlichen Punkte der Haenle'schen Beweisführung sehen wir mit großem Interesse entgegen.

Gleich rätselhaft bleiben uns folgende 17 Polarisationsbefunde bezw. die hieraus berechneten Stärkesirupmengen, welche Haenle auf S. 59 und 60 seines Buches zur Illustration der Zuverlässigkeit seiner Formel anführt. Es handelte sich hier um selbstverfälschte Honige, wobei einerseits ein echter Blütenhonig (I) mit der Drehung P = —33° Soleil-Dubosq, andererseits ein echter Tannenhonig (II) mit Drehung P = —22° Soleil-Dubosq den Fälschungen zugrunde lag. Der in Betracht kommende Stärkesirup drehte nach Haenle's Angaben in 10%-iger Lösung im 200 mm-Rohr ungefähr +100° Soleil-Dubosq, woraus folgt, daß eine Stärkesiruplösung 1+2 rund +360° Soleil-Dubosq polarisieren mußte[4]). Aus

[1]) l. c. Seite 301.
[2]) l. c. S. 65.
[3]) Vergl. S. 403 und 404 unserer Arbeit.
[4]) Vergl. S. 403 unserer Arbeit.

diesen Zahlen läßt sich ohne weiteres die theoretische Drehung berechnen, die je eine 10-, 20-, 30-, 40- u. s. w. %-ige Verfälschung der Honige I bezw. II mit Stärkesirup in Lösung 1+2 zeigen muß.

Die nachfolgende Tabelle zeigt aufs deutlichste die erheblichen Abweichungen zwischen Haenle's praktisch gefundenen Ablesungen und den von uns berechneten theoretischen Drehungswerten. In beiden Fällen haben wir unter Anwendung der Haenle'schen Stärkesirupformel 0,3 (P ± 30) die entsprechenden Stärkesirupprozente angeführt.

Verfälschungen echter Honige mit Stärkesirup nach Haenle.

Grundlage der Fälschung	Analysen-Nummer nach Haenle	Polarisation des verfälschten Honigs in Lösung 1 + 2 im 200 mm-Rohr, Soleil-Dubosq-Grade		Stärkesirupprozente		
		a von Haenle angegebene Drehung	b von uns berechneter theoretischer Drehungswert	A. eingewogen von Haenle	B. nach der Formel 0,3(P ± 30) von Haenle aus seiner polarimetrischen Ablesung a berechnet	C. nach der Formel 0,3(P ± 30) von uns aus der theoretischen Polarisation b berechnet
Reiner Blütenhonig P = —33° Soleil-Dubosq (Lösung 1 + 2)	220	+ 2°	+ 6,3°	10 %	9,6 %	10,9 %
	221	+ 39°	+ 45,6°	20 „	20,7 „	22,7 „
	222	+ 79°	+ 84,9°	30 „	32,7 „	34,5 „
	223	+107°	+124,2°	40 „	41,1 „	46,3 „
	224	+148°	+163,5°	50 „	53,4 „	58,0 „
	225	+168°	+202,8°	60 „	59,4 „	69,8 „
	226	+216°	+242,1°	70 „	73,8 „	81,6 „
	227	+248°	+281,4°	80 „	83,4 „	93,4 „
Reiner Tannenhonig P = +22° Soleil-Dubosq (Lösung 1 + 2)	228	+ 62°	+ 55,8°	10 %	9,6 %	7,7 %
	229	+ 89°	+ 89,6°	20 „	17,7 „	17,9 „
	230	+119°	+123,4°	30 „	26,7 „	28,0 „
	231	+149°	+157,2°	40 „	35,7 „	38,2 „
	232	+170°	+191,0°	50 „	42,0 „	48,3 „
	233	+205°	+224,8°	60 „	52,5 „	58,4 „
	234	+248°	+258,6°	70 „	65,4 „	68,6 „
	235	+288°	+292,4°	80 „	77,4 „	78,7 „
	236	+323°	+326,2°	90 „	87,9 „	88,9 „

Eine kritische Prüfung der Haenle'schen Polarisationswerte ergibt ohne weiteres, daß der zur Fälschung genannter Blütenhonige von Haenle benutzte Stärkesirup, wenn die Mischungen richtig polarisiert wurden, unmöglich jenen Drehungsgrad besessen haben konnte, den genannter Autor angibt. Dies geht ohne Zweifel z. B. aus Analyse No. 227, der 80%-igen Verfälschung hervor, der ein Stärkesirup mit der Polarisationsziffer +318,2° Soleil-Dubosq in Lösung 1 + 2 zugrunde gelegen haben muß, d. h. ein Stärkesirup, der in 10%-iger Lösung nicht 100° Soleil-Dubosq, wie Haenle bemerkt, sondern nur ungefähr 88° Soleil-Dubosq drehte. Eine Angabe Haenle's ist somit unrichtig: Entweder lag den Verfälschungen ein anderer, als der von Haenle angeführte „Normalstärkesirup" zugrunde, oder die beobachteten Drehungswerte wurden irrtümlicherweise falsch abgelesen. Nur auf diese Weise sind die günstigen, von Haenle erzielten Ergebnisse zu erklären.

Wir können angesichts dieses Umstandes nur unserer Verwunderung darüber Ausdruck geben, daß es Haenle laut Analysenbeispielen No. 240—279 (Seite 67—68 seines Buches) in 40 Fällen gelang, die nachbezeichneten hervorragenden Erfolge bei Anwendung seiner Formel 0,3 (P + 30), die eigentlich 0,256 (P + 30) lauten müßte, zu erzielen. Haenle fand:

1-mal	den theoretischen Wert				
18-mal	Abweichungen	von nur	0,2—0,9 %	der	Theorie
9-mal	„	„ „	1,0—2,7	„ „	„
9-mal	„	„ „	3,0—4,0	„ „	„
3-mal	„	„ über	4,0—7,3	„ „	„

Die größeren Differenzen führt Haenle ausdrücklich auf die Anwendung der Blutkohle zurück.

Bedauerlicherweise ist eine kritische Prüfung dieser Ergebnisse, welche ja die Haenle'-sche Stärkesirupformel in geradezu glänzender Weise rechtfertigen würden, dadurch zur Unmöglichkeit gemacht, daß der Autor es unterließ, den Polarisationswert der Honige vor ihrer Verfälschung anzugeben.

Das umfangreiche Analysenmaterial Haenle's weist einen weiteren Widerspruch auf, dessen Hervorhebung sich deshalb lohnt, weil Fiehe sowohl in seiner Entgegnung [1]) wie Haenle in seiner „Chemie des Honigs" [2]) behauptet, die Haenle'schen Formeln dienen nur „zur annähernden Berechnung grober Handelsverfälschungen". Abgesehen davon, daß Haenle an anderer Stelle seines Buches [3]) bei einer 20 %-igen Verfälschung, die er mit dem Ergebnis „19,5 %-ige V." herausfand, ausdrücklich betont: „Es stimmt stets bei genauer Arbeit," fällt es auf, daß genannter Autor nur „Handelsverfälschungen", mit 30 % Zusatz des Surrogates nachweisen will, trotzdem er Belege für eine 5 %-ige Stärkesirupverfälschung [4]) erbringt! Und dies bei einem Honig, der —11° Soleil-Dubosq drehte!

Nichtsdestoweniger schreibt Fiehe in seiner Entgegnung [5]) vorwurfsvoll „aus diesem Grund ist die Berechnung von Stärkesirup und Saccharose bei Honigen, welche nach links drehen, nie vorgenommen worden".

Wir bewiesen doch nur, daß ein linksdrehender Honig, den Haenle für normal drehend erklärt, ebensogut verfälscht, wie ein rechtsdrehender Honig, den derselbe Autor für abnorm drehend erachtet, ein reines Naturprodukt sein kann!

Eigenartig berührt uns der Vorwurf Fiehe's, wir hätten als „objektive" Kritiker dem Haenle'schen Begriff der „groben Handelsverfälschungen" mehr Rücksicht erweisen müssen. Will etwa der Autor der von uns kritisierten Formeln eine Grenze zwischen „theoretisch" und „praktisch" zusammengemischten Produkten schaffen, zwischen solchen unterscheiden, die dem Genie des chemisch geschulten Schmierers entsprangen und jenen, die der Unverstand des „Dummen" zu Wege brachte? Und wenn es eine solche Grenze gäbe: weiß etwa der Analytiker, ob der ihm zur Prüfung vorliegende Honig in der einen oder anderen Richtung zusammengemischt wurde?

Bezüglich des Begriffes der „Handelsverfälschungen", die nach Haenle bei 30 % Zusatz des Surrogates beginnen sollen, verweisen wir auf die vorerwähnte Haenle'sche Beanstandung eines Honigs mit 5 % Stärkesirupzusatz, ferner auf zwei weitere Honige mit je 13 % und 23 % Surrogat, besonders aber auf Haenle's reiches Analysenmaterial selbstverfälschter Honige, das unter 57 untersuchten Honigen, 4 Honige als mit 9,3—9,6 %, 3 Honige als mit 10,5—15 %, 5 Honige als mit 17,7—19,8 %, 5 Honige als mit 20,4—22,2 % Stärkesirup verfälscht aufführt. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind so genau, daß in 12 von diesen 17 Fällen die Fehler unter 1 % gegenüber der Theorie lagen!

Gerade im Würzburger Fall hatte doch das Haenle'sche Laboratorium den Beweis erbracht, daß ihm die Benutzung der „Zuckerformel" auch da opportun erschien [6]), wo keine anderen greifbaren Beweise für eine „grobe Handelsverfälschung" vorlagen, als die Ergebnisse der Geschmacksprobe!

Wie bereits erwähnt, beschränken sich die Einwände, die uns Fiehe bezüglich unserer Kritik der Haenle'schen Formeln zu machen versucht, auf den Tadel, wir hätten unseren Betrachtungen „völlig anormale" Honige zugrunde gelegt. Wir bemerken hierzu folgendes:

---

[1]) l. c. S. 301. [2]) l. c. S. 54 u. a. O. [3]) l. c. S. 101. [4]) l. c. S. 71. [5]) l. c. S. 301.
[6]) Schätzung des Saccharosegehaltes auf rund 17 %.

An den „anormalen" Honigen tragen nicht wir Schuld, sondern es war Haenle, der die Natur in Fesseln legte und Normalzahlen (±30°) für Blütenhonige bezw. Tannenhonige schuf. Was diese „Normalwerte" bedeuten, geht aus der einfachen Überlegung hervor, daß Haenle in seiner „Chemie des Honigs" echte Blütenhonige mit der Drehung —55° Soleil-Dubosq und echte Tannenhonige mit der Drehung +73° Soleil-Dubosq anführt; es ist daher das gute Recht eines jeden objektiven Kritikers, nicht nur allein diese Grenzwerte, sondern auch jeden beliebigen Zwischenwert bei der Kritik von Formeln heranzuziehen, die auf „Normalwerten" basieren. Zwischenwerte schafft nicht allein der Theoretiker; dafür sorgen schon die Bienen selbst, die je nach Belieben den Blüten oder Koniferen ihre süßen Säfte entnehmen und natürliche Gemische beider Honigtypen erzeugen können. Und wer möchte es einem Honighändler verbieten, dunkle Tannenhonige mit hellen oder dunklen Blütenhonigen zu verschneiden und dadurch unbewußt „anormale" Honige zu schaffen? Freilich bemerkt hierzu Fiehe[1]: „Ein Gemisch von Tannen- und Blütenhonig wird von Haenle unter allen Umständen an Geschmack, an der Farbe und Konsistenz erkannt".

Auch über diesen Punkt haben wir uns von hervorragenden Fachmännern aus der Imkerpraxis zur Stütze unseres eigenen Urteils Belehrung geholt und dort in Erfahrung gebracht, daß es wohl möglich sei, einen Tannenhoniggehalt von 50%, kaum aber darunter zu erkennen. Zur „unbewußten" Herstellung „anormaler", die Haenle'schen Formeln über den Haufen stürzender Honige genügt indessen schon ein Zusatz von 20 und weniger Teilen Tannenhonig zu 80 Teilen hellem Blütenhonig.

Diese, unliebsamerweise von den Haenle'schen Normalwerten ±30° Soleil-Dubosp abweichenden Honige sollen wir bei der Kritik der Haenle'schen Formeln außer acht lassen, auf einem Gebiete der Nahrungsmittelchemie, dem die Natur wie keinem zweiten jede „Grenzzahl" versagte? Mit einer solchen Verteidigung verstößt Fiehe ohne Frage gegen die allgemein giltigen Grundsätze, die wir bei der Nachprüfung neuer analytischer Methoden zu beachten haben, denn gerade die anormalen Fälle sind es, auf die wir unseren kritischen Blick in erster Linie richten müssen! Es bedarf nur eines Hinweises auf das „Werden und Vergehen" neuer Untersuchungsverfahren, die sich den Nachweis fremder Zusätze zum Butterfett als Ziel setzen und meist an den abnormen, z. B. durch Fütterungseinflüsse veränderten Naturprodukten Schiffbruch erleiden.

Wenn Haenle auf Grund subjektiver Wahrnehmungen und einer einzigen quantitativen[2]) Untersuchungsmethode, der Polarisation vor der Inversion, einen abnorm drehenden Honig nicht nur allein als verfälscht bezeichnet, sondern sogar den Grad der Verfälschung angibt, könnte man mit gleicher Berechtigung aus einer auffallend niedrigen Reichert-Meißl-schen Zahl, z. B. 18, eines holländischen Butterfettes von weißer Farbe, talgigem Geruch und Geschmack ohne weiteres auf eine Verfälschung mit rund 31% Rinderfett schließen.

Auf die Behauptungen Fiehe's[3]), die Anwendung der Haenle'schen Formel liefere „in 80 von 100 Fällen Ergebnisse, die vom wirklichen Verfälschungsgrad nur um wenige Prozente abweichen", einzugehen, dürfte schon deshalb unnötig sein, da Fiehe selbst zugesteht, daß in 20 von 100 Fällen Ergebnisse möglich sind, die von der Wirklichkeit um mehr als „wenige Prozente" differieren. Wie groß „diese wenigen Prozente" sind, möge u. a. aus Beispiel 3, S. 412 unserer Arbeit hervorgehen, demzufolge ein +7° Soleil-Dubosq drehender Honig 5,9—13,3—19,4% Saccharose enthalten kann, je nachdem ein echter Blütenhonig von der Drehung —7° bis —30° bis —55° Soleil-Dubosq der Fälschung als Grundlage diente. Unsere Zweifel werden auch nicht durch das Beispiel einer 50%-igen Stärkesirupverfälschung zerstreut, mit dem Fiehe unseren Einwänden zu begegnen versucht. Einen hellen +148° drehenden, starke Dextrinreaktion liefernden Honig wird jeder noch so ungeschulte Chemiker als eine Fälschung aus Blütenhonig und Stärkesirup charakterisieren — auch ohne Haenle'sche

---

[1]) l. c. S. 302.

[2]) Die übrigen Beweismittel sind, wie erwähnt, qualitative Reaktionen.

[3]) l. c. S. 302.

Formeln. Warum brachte Fiehe zu unserer Widerlegung kein Beispiel, dem er dunkelgefärbte, innerhalb der Haenle'schen Tannenhoniggrenze polarisierende Honige zugrunde legte? Warum kein Beispiel zur Rehabilitierung der Saccharose-Formel an der Hand eines rechtsdrehenden Honigs? Die Fälschung eines Honigs mit „Hattesheimer Fruchtzucker", die wir zur Kritik der Formeln heranzogen, übergeht Fiehe mit den Worten[1]), daß sie „ganz verschieden von einer Fälschung mit Saccharose sei und gar nichts mit der Formel zu tun" hätte. Verwundert fragen wir uns, wie dann Haenle[2]) in seiner „Chemie des Honigs" über Verfälschungsprodukte, namentlich den „Hattesheimer Fruchtzucker", berichten konnte, „daß er nur zu $^1/_2$—$^1/_3$ invertiert und somit rechtsdrehend ist, sich also wie Rohrzucker verhält" und einen Nachweis desselben mit Hilfe seiner Methode für möglich hält! Ja, Fiehe widerspricht sich in seiner Entgegnung selbst, da er eingangs seiner Arbeit berichtet[3]), daß der Honig A_4 $+7^0$ Soleil-Dubosq gedreht hätte, welcher Drehungsgrad einem Gehalt von rund 17% Saccharose entspräche, woraus sich auf eine Verfälschung von „annähernd gleichen Teilen Fruchtzuckersirup und linksdrehendem Blütenhonig" schließen ließe.

Diese Ausführungen mögen einen neuen Beweis dafür bieten, welcher schwankende Boden dem Haenle'schen System der Honiganalyse zugrunde liegt. Wir überlassen es dem Urteile der Fachgenossen, die Frage zu entscheiden, ob ein solches Verfahren derartige Resultate liefert, daß sie als einwandfreies Beweismittel gelten können oder nicht!

---

[1]) l. c. S. 303. — [2]) l. c. S. 56. — [3]) l. c. S. 299.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

Hermann Großmann: Über die Bedeutung von Bleisalzen für die polarimetrische Untersuchung des Harns und der Gewebesäfte. (Biochem. Zeitschr. 1906, **1**, 339—353). — Von verschiedenen Seiten ist darauf aufmerksam gemacht, daß die Anwesenheit bestimmter, optisch aktiver Verbindungen im Harn eine Bestimmung der d-Glykose auf polarimetrischem Wege völlig illusorisch machen kann. Eine andere Fehlerquelle kann durch Zusatz von Bleiacetat entstehen, wenn alkalische Reaktion vorhanden ist, da einmal die schon durch Spuren von Alkali hevorgerufene Zersetzung des Zuckers noch durch das alkalisch reagierende Bleiacetat begünstigt wird, andererseits bei Ausfällung der Phosphate etc. durch Blei Zucker mit niedergerissen werden kann, und endlich eine lösliche Bleialkalizuckerverbindung entstehen kann, die ganz andere Rotationswerte zeigt, als die Zuckerart selbst. Verf. untersuchte den Einfluß des Bleiacetats auf Glykose, Fruktose, Galaktose, Laktose, Maltose, ferner auf Natrium-β-oxybutyrat, auf urochloralsaures Natrium und auf α-Methylglykosid in der Weise, daß er zu einer bestimmten Menge der Lösung der optisch aktiven Substanz eine bekannte Menge Bleiacetat in steigenden Mengen und eine geringe Menge freier Natronlauge zufügte und jedesmal das Drehungsvermögen, eventuell nach Beseitigung der Multirotation, mit einem Landolt-Lippich'schen Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch bestimmte. Das Ergebnis der Versuche war, daß alkalische Bleilösung auf das Drehungsvermögen von Zuckern verschiedener Natur stark einwirkt, wobei sowohl Erhöhung wie Umkehrung beobachtet wird, während β-Oxybuttersäure verhältnismäßig schwach, Milchsäure, gepaarte Glykuronsäuren und Glykoside fast gar nicht beeinflußt werden. Für die praktische Analyse des Harns und der Körpersäfte auf polarimetrischem Wege ergibt sich demnach die Vorschrift, unter keinen Umständen alkalisch reagierende Flüssigkeiten mit Bleiacetat oder gar Bleiessig zu klären, sondern mindestens Essigsäure bei zur deutlich sauren Reaktion zuzufügen. *J. Tillmans.*

H. Großmann: Die Einwirkung alkalischer Kupferlösungen auf das Drehungsvermögen der Zucker, höherer Alkohole und Oxysäuren. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**, 1024—1035.) — Der Einfluß alkalischer Kupferlösungen auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Hydroxyl- und Amidoverbindungen ist, wie aus den vom Verf. beschriebenen Versuchen hervorgeht, außerordentlich groß, und zwar treten sowohl einseitige Drehungssteigerungen als auch Drehungsumkehrungen ein. Das Verhalten ist vorläufig an Glykose, Fruktose, Saccharose, Mannit, Rhamnose, Isosaccharin, Weinsäure, Chinasäure und Asparagin studiert. Die Fähigkeit des Kupfers, auf die Drehung stark einzuwirken, beruht wohl auf seiner Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen von hohem Drehungsvermögen. An Stelle von Kupfer vermag auch das Chrom gefärbte Komplexe von hohem Drehungsvermögen zu bilden. *G. Sonntag.*

F. Bates und **J. C. Blake:** Der Einfluß des basischen Bleiacetats auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wässeriger Lösung. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, **44**, 314—323; auch Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 286—293.) — Verff. haben den Einfluß des basischen Bleiacetats mit möglichster Genauigkeit untersucht. Als Polarisationsapparat wurde ein Saccharimeter mit doppelter Quarzkeil-Kompensation benutzt; Skalen und Nonien waren aus Glas, das Licht wurde direkt übertragen und nicht reflektiert, Hundertstel eines Ventzke-Grades konnten mit Leichtigkeit interpoliert werden. Statt des polarisierenden Nikols wurde ein Lippich'sches Halbschatten-System angebracht. Das Licht wurde durch eine 1,5 cm dicke Schicht einer 6%-igen Kaliumbichromatlösung geleitet; als Lichtquelle diente eine elektrische Lampe. Mittels des Instrumentes konnte alsdann ein Drehungsunterschied von 0,02° V mit Sicherheit festgestellt werden. Die im übrigen mit allen Vorsichtsmaßregeln und Berücksichtigung der Temperaturkorrektionen gewonnenen Ergebnisse sind in einer Tabelle wiedergegeben und durch eine Kurve dargestellt worden. Es zeigt sich, daß Bleiessig (Spez. Gew. 1,25 bei 15°) in Mengen von 0,5—5,0 ccm zunächst eine Abnahme der Polarisation herbeiführte und zwar beträgt die Verminderung bei 0,5—2,0 ccm im Mittel 0,09—0,13° V. sinkt bei Zusatz von 2,5—5,0 ccm auf 0,06—0,03° V. für die Normallösung und ist bei etwa 6 ccm = Null. Weiterer Zusatz von Bleiessig bis zu 63 ccm verursachte eine allmähliche Zunahme der Polarisation bis zu 0,95° V. Dieser Einfluß des Bleiessigs auf die Polarisation der Saccharose scheint der Bildung eines löslichen Bleisaccharates zuzuschreiben zu sein, dessen spezifische Drehung von der der Saccharose abweicht.

G. Sonntag.

H. Pellet: Die reduzierenden Substanzen und ihre Bestimmung. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**, 1012—1022.) — Verf. gibt der Violette'schen Lösung den Vorzug vor der ursprünglichen Fehling'schen; sie wird für die titrimetrische Bestimmung des Zuckers auf eine Invertzuckerlösung von bekanntem Gehalt eingestellt. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers in gefärbten Lösungen schlägt Verf. vor, die Reduktion nicht durch Kochen, sondern durch Erwärmen auf 85—88° im Wasserbade auszuführen. Die Vorteile sind leichte Ausführung mehrerer Bestimmungen zu gleicher Zeit, gleichmäßige Erwärmung, Verminderung des Einflusses sekundärer Produkte, auch des Rohrzuckers, auf die Kupferlösung; die Erwärmung reicht zur Reduktion völlig aus. Das Kupferoxydul wird auf Papierfilter gesammelt und im Muffelofen verascht. Für die durch das Papier festgehaltenen Salze wird ein Betrag abgezogen (2—5 mg), der durch Filtration einer gleichen Menge verdünnter Kupferlösung durch ein Filter, Auswaschen und Veraschen ermittelt wird. Ein von Dormael (Ann. Pharm. 1905) vorgeschlagenes Verfahren, das blaue Kupferhydroxyd aus dem Filter mittels verdünnter (1%-iger) Seignettesalzlösung herauszulösen, ist nicht anwendbar, da gleichzeitig Kupfer und Tartrate zurück-

gehalten werden. — Die von Herzfeld aufgeworfene Frage, ob die Inversion nach Clerget wirklich den krystallisierbaren Zucker in einem Produkt, das zugleich verschiedene reduzierende Stoffe enthält, ergibt, beantwortet Verf. auf Grund seiner Untersuchungen dahin, daß die Inversion nach Clerget die einzige Methode bleibt, die anzuwenden ist zur Bestimmung des krystallisierbaren Zuckers in allen Produkten der Rohrzuckerproduktion ebenso wie für alle Rübenzuckerfabrikate. — Die in den Rohrzucker- und Rübenzuckerfabrikaten enthaltenen reduzierenden Substanzen sind identisch. In gewissen Melassen sind Stoffe enthalten, die beim Kochen mit Fehling'scher Lösung auf diese einwirken, also einen Fehler bewirken, der bei Anwendung des vorgeschlagenen Verfahrens nicht vorkommen kann. Da Bleiacetat Fruktose fällt, darf es zur Klärung von Lösungen, die reduzierende Stoffe enthalten, nicht verwendet werden. *G. Sonntag.*

E. Voisenet: Über ein neues Verfahren zum Nachweis von Methylalkohol. (Bull. Soc. Chim. Paris 1906, [3], **35,** 748—760.) — Das Verfahren beruht auf der vom Verf. (**Z.** 1907, **13,** 298) beschriebenen Reaktion des Formaldehyds mit nitrithaltiger Salz- oder Schwefelsäure und einer Eiweißsubstanz. Bei der Oxydation mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert Äthylalkohol: Acetaldehyd, Äthylal, Essigsäure, Äthylacetat; Methylalkohol dagegen hauptsächlich Methylal und Kohlensäure, aber nicht freien Formaldehyd. Von den Oxydationsprodukten eines Gemisches von Methyl- und Äthylalkohol destilliert zuerst Acetaldehyd über, dann folgen die Acetate des Formaldehyds, Methylal und zuletzt das Äthylal. Nitrithaltige Salzsäure gibt bei Gegenwart von Eiweiß mit Spuren dieser Produkte folgende Reaktionen: Mit Acetaldehyd oder Äthylal Gelbfärbung, mit Methylal oder Methylendiäthylat dieselbe Violettfärbung wie mit Formaldehyd. Zum Nachweis von Methylalkohol im Äthylalkohol benutzt man daher nur die mittlere, von Acetaldehyd freie Fraktion der Destillation mit Chromsäuregemisch. Zu der auf 50 ccm verdünnten, 10 ccm absolutem Alkohol entsprechenden Probe setzt man 5 g gepulvertes Kaliumbichromat und 30 ccm 20%-ige Schwefelsäure, schüttelt bis zur Lösung und läßt noch eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wird aus einem 125 ccm fassenden Kolben mit kurzem Halse destilliert, so daß innerhalb einer Stunde 30 ccm übergehen, in denen der gesamte Acetaldehyd enthalten ist. Die folgenden 20 ccm Destillat werden in nachstehender Weise auf Methylal geprüft: 4 ccm werden mit 1 ccm Eiweißlösung (erhalten durch Schlagen des Weißen eines Eies mit $^1/_5$ seines Volumens an Wasser) und 15 ccm nitrithaltiger Salzsäure (200 ccm Salzsäure mit 0,1 ccm 3,6%-iger Kaliumnitritlösung) versetzt, geschüttelt bis das koagulierte Eiweiß gelöst ist und im Wasserbade auf 50° erwärmt. Wenn Methylal vorhanden ist, die Probe also Methylalkohol enthielt, entsteht eine Violettfärbung, die bei einem Gehalt von 2% sofort stark auftritt, bei geringem Gehalt (0,1%) innerhalb 10 Minuten und schwächer sich einstellt. Zum Vergleich, namentlich bei sehr geringem Gehalt an Methylalkohol muß ein blinder Versuch angestellt werden. — Die Reaktion läßt sich auch zu einem kolorimetrischen Bestimmungsverfahren benutzen. Von den übrigen Aldehyden geben nur die Oxyaldehyde (Aldehydphenole) ähnliche Färbungen, die aber gegen Reduktionsmittel beständig sind, während die durch Formaldehyd bewirkte Violettfärbung durch reduzierende Mittel zerstört wird. *G. Sonntag.*

G. B. van Kampen: Die Methode von Woy zur Bestimmung von Phosphorsäure. (Chem. Weekbl. 1906, **3,** 576—579.) — Vom Verf. wurden einige Phosphorsäurebestimmungen vorgenommen nach der amtlichen Molybdänmethode der holländischen Versuchsstationen und nach der Methode von Woy. Bei der Analyse von 6 Proben Thomasphosphatmehl und einer Lösung von Monokaliumphosphat (KH_2PO_4) zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Verfahren. Die Ausführung bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Die Behauptung Christensen's,

daß die Phosphorsäurebestimmungen zu niedrig ausfallen, wenn das Glühen des Niederschlages nicht lange fortgesetzt wird, wurde nicht bestätigt. Zu Massenanalysen ist nach Verf. die Methode von Woy weniger geeignet, weil die Filtration und das Auswaschen des Niederschlages zu viel Zeit in Anspruch nehmen. *J. J. van Eck.*

H. Großmann und **L. Wieneke**: Über den Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen optisch aktiver Körper. I. (Zeitschr. physikal. Chem. 1906, **54**, 385—427; Chem. Zentralbl. 1906, I, 653—655.)

L. C. Janssens: Destillation des Glycerins für die Analyse. (Seifensiederztg. 1906, **33**, 286; Chem. Zentralbl. 1906, II, 273.)

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

C. Neuberg: Zur Kenntnis der Raffinose. (Biochem. Zeitschr. 1907, **3**, 519—534.) — Die Spaltung der Raffinose bei der Hydrolyse in d-Glykose, d-Fruktose und d-Galaktose vollzieht sich, wie bisher bekannt, in zwei deutlich getrennten Phasen: von dem Trisaccharid wird zunächst allein die Fruktose losgelöst, es entsteht ein neues Disaccharid, die Melibiose, die sich als ein Isomeres des Milchzuckers erwiesen hat. In welcher Weise die Bindung zwischen Fruktose und Melibiose statthat, war unentschieden und es war daher für deren Beurteilung wertvoll, die Spaltung der Raffinose so zu leiten, daß die Fruktose mit einem der beiden anderen Monosaccharide vereinigt als Disaccharid zurückbleibt. Sowohl durch chemische Agentien wie durch Fermente oder lebende Organismen ist bisher nur die bekannte Hydrolyse erzielt, bei gemäßigter, kurz dauernder Einwirkung zunächst Bildung von Fruktose und Melibiose, bei stärkerer Einwirkung weiterer Zerfall der Melibiose in Galaktose und Glykose. Verf. hat im Emulsin das geeignete Agens gefunden, das die Raffinose derart zerlegt, daß d-Galaktose und ein nicht reduzierendes Saccharid entsteht, das Fruktose enthält und das als Saccharose erkannt werden konnte. Durch diese Spaltung der Raffinose in Saccharose und d-Galaktose ist das Vorhandensein eines Saccharosekomplexes bewiesen. Die Raffinose kann als β-Galaktosid des Rohrzuckers oder auch als Fruktosid der Melibiose bezeichnet werden. Zum ersten Male ist die Saccharose als Spaltungsprodukt einer natürlich vorkommenden höheren Zuckerart erhalten worden. Die Umwandlung der Raffinose ist somit auch von pflanzenphysiologischem Interesse und eine Synthese der Raffinose erscheint aussichtsvoll. Ferner ist sie vom technischen Gesichtspunkt aus wichtig: Durch Behandlung mit Emulsin läßt sich die Raffinose der Melasse in Rohrzucker überführen. In der Praxis könnte man rohe, fein zerkleinerte Mandeln anwenden und so durch das Emulsinverfahren die durch ungewöhnliche Vorgänge in der Rübe verursachten Verluste an Süßkraft durch Rückverwandlung der Raffinose in Rohrzucker wieder einbringen. Ein anderes, wie Emulsin wirkendes Ferment konnte nicht sicher nachgewiesen werden.

G. Sonntag.

Carl Neuberg und **Fritz Marx**: Der Nachweis kleiner Mengen von Raffinose. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, **44**, 453—456.) — Die Spaltbarkeit der Raffinose durch Emulsin (vergl. das vorstehende Referat) läßt sich zu einem Nachweisverfahren für Raffinose benutzen in allen den Fällen, in denen Raffinose neben nichtreduzierenden Zuckerarten vorhanden ist, namentlich also für den praktisch wichtigsten Fall des Nachweises von Raffinose in Rohrzucker. Saccharose ist gegen Emulsin völlig beständig; das Auftreten einer Reduktion nach der Behandlung eines Rohrzucker-Raffinosegemisches mit Emulsin, die auf der Abspaltung von Galaktose beruht, zeigt daher mit großer Schärfe die Raffinose an. Die Emulsinwirkung auf Raffinose tritt auch bei Gegenwart eines sehr großen Überschusses von Saccharose ein. Digeriert man 1 ccm einer wässerigen Lösung, die 10 g Saccharose und 0,1 g Raffinose in 100 ccm Wasser enthält, mit einer Messerspitze Emulsin unter

Zusatz eines Tropfens Toluol 24 Stunden bei 38°, so reduziert die vorher unwirksame Lösung Fehling'sche Lösung sehr deutlich, nach 36—48 Stunden noch viel stärker; es können also 0,001 g Raffinose neben der 100-fachen Menge Rohrzucker erkannt werden. — 0,04 g Raffinose und 10 g Saccharose, in gleicher Weise behandelt, zeigten die Reduktion nach 24 Stunden schon nachweisbar; sie wird aber durch die Biuretreaktion des in Lösung gegangenen Eiweißes des Emulsins häufig gestört; nach 48 Stunden ist jedoch auch hier die Reduktion ohne weiteres ersichtlich, d. h. es kann ein Teil Raffinose neben der 250-fachen Menge Saccharose nachgewiesen werden. Die Wirkung des Emulsins tritt auch bei der schwach alkalischen Reaktion des technischen Rohrzuckers ein. Reduzierende Zucker oder andere, durch Emulsin spaltbare Polysaccharide, wie die seltenen Isomeren der Raffinose oder die Stachyose, dürfen natürlich nicht zugegen sein. Käufliches Emulsin gibt manchmal bei der Digestion mit Wasser eine reduzierende Lösung; es ist dann durch Schütteln mit Wasser, Fällen der klaren Flüssigkeit mit Alkohol, Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol und Äther zu reinigen. Jede Möglichkeit der Täuschung wird ausgeschlossen, wenn man folgende Kontrollproben anstellt: a) die Lösung der raffinosehaltigen Substanz mit Emulsin, b) eine Rohrzuckerlösung mit Emulsin, c) Emulsin mit Wasser, d) die Lösung der zu untersuchenden Substanz mit einer Emulsinsuspension in Wasser, die zuvor 5/4 Stunden auf 100° erhitzt ist. Sämtliche Proben werden mit einem Tropfen Toluol versetzt und 24—48 Stunden im Brutschrank belassen; nur Lösung a darf dann Fehling'sche Lösung reduzieren. *G. Sonntag.*

H. C. Prinsen-Geerligs: Schwefelung von Zuckersäften mit schwefliger Säure und mit hydroschwefligsauren Salzen. (Mededeelingen van het proefstation West-Java „Kagok" te Pekalongan, 1905, No. 84; Chem. Zentrbl. 1905, II, 1469). — Ein Nachteil der Verwendung der freien schwefligen Säure in der Rohrzuckerfabrikation ist der, daß zwar bei der Saftreinigung Neutralisation eintritt, daß aber bei der weiteren Verwendung zur Entfärbung der Sirupe die letzteren sauer werden. Natriumhydrosulfit zeigt diesen Nachteil nicht und ist dabei ein kräftiges Entfärbungsmittel in alkalischen und neutralen Lösungen. Seiner allgemeinen Verwendung steht aber der hohe Preis und die leichte Zersetzlichkeit in feuchter, warmer Luft entgegen. *A. Scholl.*

J. Slobinski: Die Rolle des Kalkes und überhaupt der Alkalien in der Zuckerraffinerie. (Österr.- ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1906, 35, 647—651.) — Verf. hat in Laboratoriumsversuchen die Wirkung von Säuren und Alkalien auf Zuckersirup (reiner Decksirup und Raffinadesirup) beobachtet. Freie Säuren wirken nachteilig auf die Krystallisation. Salzsäure invertiert fast allen Zucker, Essigsäure vermehrt den Gehalt der reduzierenden Stoffe und verringert die Krystallisationsfähigkeit, ohne sie gänzlich zu verhindern. Alkalien wirken verschieden, den günstigsten Einfluß zeigt Soda, dann doppeltkohlensaures Kali, an dritter Stelle erst der Kalk. Ein größerer Sodaüberschuß benachteiligt jedoch die Krystallisation; für die Praxis ist daher wichtig, daß die Sirupe in der Raffinadeindustrie bei der Klärung nur schwach alkalisch reagieren dürfen, an Stelle des Kalkes sollte Soda benutzt werden. Die Reduktionsfähigkeit der Zucker wird durch Alkalien in der Wärme verringert; trotzdem sind die Alkalien in so hohem Maße Melassebildner, daß ihre Anwendung in größeren Mengen auf die Krystallisation viel schädlicher einwirkt. Die Farbe der Zuckerprodukte nimmt ohne Ausnahme unter dem Einfluß aller Alkalien zu. Demnach sind die Alkalien in den Raffinerieprodukten nur dann von Nutzen, wenn sie als Mittel zur Neutralisation der freien Säuren und nur in solchen Mengen angewendet werden als sie zum Zwecke der Klärung der Sirupe unumgänglich notwendig sind, also bis zu neutraler oder schwach alkalischer Reaktion. Ein Zusatz von Alkali zu den Füllmassen und Rohzuckerprodukten ist ganz unzulässig. Von allen Alkalien erwies sich die Soda als am wenigsten nachteilig. *G. Sonntag.*

H. Licinski und **L. Nowakowski:** Versuche zum Zwecke des Niederschlagens von Schaum mittels animalischen und mineralischen Fettes. (Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landwirtsch. 1906, **35**, 646—647.) — Die Frage, ob bei der Schaumniederschlagung in der Zuckerfabrikation die Anwendung animalischen Fettes dem mineralischen Fett vorzuziehen sei, wurde in Parallelversuchen mit einem Talggemisch aus 50 % Talg, 4 % Seife und unverseifbarem Fette einerseits und einem Mineralfett, bestehend aus einem Gemisch von Vaselin und einem dunklen Cylinderöl andererseits sowie mit Gemischen von beiden in einer Zuckerfabrik bei der 1. Saturation untersucht. Die Verff. haben auf Grund ihrer Versuche die Überzeugung gewonnen, daß zur Schaumbeseitigung in der Zuckerfabrikation das animalische Fett bedeutend besser geeignet ist als das mineralische und daß bei stark schäumenden Säften das Mineralfett nur mit Zusatz von animalischem Fett verwendet werden kann. *G. Sonntag.*

F. G. Wiechmann: Einheitliche internationale Vorschriften für die Probenahme von Zuckern. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, **44**, 75—88.) — Im Auftrage der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung hat Verf. Beschreibungen der Methoden gesammelt, die bei der Probenahme von Zuckern in allen Zucker produzierenden Ländern gebräuchlich sind. Die Originaleinsendungen sind der Kommission überwiesen worden; hier bringt Verf. Auszüge daraus und die von ihm und A. Watt unterbreiteten Vorschläge; im wesentlichen folgende: Aus jedem Kolli soll die Probe mit einem Probezieher entnommen werden, und zwar in jedem Falle 100 g (nach Watt: 25 g für Rübenzucker, 50 g für Rohrzucker); Versand der Proben in versiegelten Glasflaschen; Untersuchung durch die Analytiker (des Käufers, des Verkäufers und einen unparteiischen); Grenzen der Übereinstimmung in den Ergebnissen der drei Analytiker: Rübenzucker 1. Rendements 0,5 %, 2. Rendements 0,5 % (nach Watt 1 %), Rohrzucker-Polarisation 0,5 %; werden die vorgeschriebenen Grenzen überschritten, so gilt der Durchschnitt der Analysen des Käufers und des Verkäufers, wenn die Differenz die erlaubte Grenze nicht überschreitet, bei drei Analysen der Durchschnitt der zwei sich am nächsten kommenden Analysen. *G. Sonntag.*

F. G. Wiechmann: Elektroentfärbung. Eine Studie in der optischen Zuckeranalyse. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**. 1056—1082.) — Verf. hat mehrere Versuchsreihen unternommen, um zu bestimmen, welche Entfärbungen in Zuckersäften erzielt werden können, wenn man sie von elektrischen Strömen durchfließen läßt. Es ergab sich, daß die Entfärbung eine zufriedenstellende (im Mittel 90,56 %) war, wenn die Elektroden aus Blei bestanden und wässerige Lösung ohne irgendwelche Zusätze angewandt wurde. Die Elektrozellen waren aus Hartgummi, die beiden Elektroden befanden sich in durch Pergamentpapier getrennten Räumen. Bei Versuchen mit denselben Zuckern wiesen die Polarisationswerte der mittels des elektrischen Stromes geklärten Lösungen gegenüber den mit Bleiessig geklärten stets eine Erhöhung auf. Nach besonderen Versuchen des Verf.'s wird das Drehungsvermögen weder der Saccharose noch des Invertzuckers unter den gegebenen Bedingungen durch den elektrischen Strom beeinflußt; die beobachteten erhöhten Polarisationen sind vielleicht dem Asparagin oder einem ähnlichen Stoff zuzuschreiben. *G. Sonntag.*

F. G. Wiechmann: Bestimmung von Saccharose und reduzierenden Zuckern in flüssigen Zuckerprodukten. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, **44**, 65—75.) — Vom Verf. sind die Ergebnisse seiner vergleichenden Untersuchungen über Zuckerbestimmungsmethoden der 5. Versammlung der Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung in Bern vorgelegt worden. Zur Analyse gelangten 105 Sirupe, alle nach 2, 39 nach 3 Methoden. Zu allen Be-

stimmungen wurde ausschließlich Soxhlet's Modifikation der Fehling'schen Lösung benutzt. Verfahren A: Gesamtzucker durch Titration der mittels Salzsäure invertierten Lösung, zur Erkennung des Endpunktes dient Kaliumferrocyanid; Invertzucker durch Titration derselben Lösung ohne Inversion. — Verfahren B: Saccharose nach Vorschrift des Deutschen Zuckersteuergesetzes vom 9. Juli 1887; Invertzucker nach Herzfeld-Meißl, der Betrag mit 0,95 multipliziert wird von dem ermittelten Saccharosebetrag abgezogen zur Bestimmung des wirklichen Gehaltes an Saccharose. — Verfahren C: (nach Herzfeld-Meißl) 1 g Sirup in 80 ccm Wasser gelöst werden mit basischem Bleiessig geklärt, auf 100 ccm gebracht, filtriert, 50 ccm Filtrat werden zu 50 ccm kochender Fehling'scher Lösung gefügt, 2 Minuten gekocht, 100 ccm kaltes Wasser zugesetzt, das Kupferoxydul in Asbestfilterröhrchen gesammelt, ausgewaschen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die nach den drei Methoden gewonnenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt; sie ergibt, daß der Betrag des reduzierenden Zuckers, nach Methode A gefunden, in jedem Falle größer ist als die nach B und C gefundenen, der der Saccharose dagegen geringer. — Verf. macht der Kommission nachstehende Vorschläge für die Bestimmung der Zucker in flüssigen Zuckerprodukten: Beibehaltung der Soxhlet'schen Modifikation der Fehling'schen Lösung, Klärung mit Bleiessig, ausschließlicher Gebrauch der folgenden gewichtsanalytischen Methode: 26,0 g der Probe werden in 75 ccm Wasser gelöst, mit Bleiessig geklärt, dessen Überschuß mit 10%-iger Kochsalz- oder Natriumsulfatlösung niedergeschlagen, auf 100 ccm aufgefüllt. 50 ccm vom Filtrat werden mit 5 ccm 38%-iger Salzsäure innerhalb 3 Minuten im Wasserbade auf 67—70° erhitzt und 5 Minuten lang unter fortwährendem Umschwenken möglichst genau auf 69° gehalten, dann schnell abgekühlt. 50 ccm werden auf 1 l aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 25 ccm mit etwa 25 ccm Natriumcarbonatlösung (1,7 g in 1 l) neutralisiert, mit 50 ccm Fehling'scher Lösung in etwa 4 Minuten zum Sieden erhitzt und 3 Minuten über kleiner Flamme gekocht. Dann werden 100 ccm kalten Wassers zugefügt, durch Asbestfilter filtriert, das Kupferoxydul mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und 30 Minuten lang bei 100° getrocknet. Durch Multiplikation mit 0,888 wird das Kupfergewicht gefunden und die diesem entsprechende Menge Saccharose aus der deutschen Tabelle (Gesetz vom 9. Juli 1887) entnommen. Zur Bestimmung der reduzierenden Zucker werden von der mit Bleiessig geklärten Lösung 4 ccm auf 100 ccm aufgefüllt, 50 ccm davon mit 50 ccm Fehling'scher Lösung wie vorher gekocht. Das dem erhaltenen Kupferoxydul entsprechende Kupfergewicht wird von dem der gefundenen Menge Saccharose entsprechenden abgezogen; der Rest entspricht dem der wirklich vorhandenen Saccharose. Der Saccharosebetrag, der abgezogen wurde, wird durch 0,95 dividiert und dadurch in Invertzucker umgerechnet. *G. Sonntag.*

A. Watt: Bericht über die Bestimmung der Glykose nach der volumetrischen Methode. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, **44**, 201—206.) — Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Glykosebestimmungen im Rübenzucker, die seit Jahren von den Chemikern des Festlandes und Englands gefunden wurden, sind dem in England gebräuchlichen volumetrischen Verfahren zuzuschreiben, das vielen Fehlerquellen ausgesetzt ist. Verschiedenheiten in der Menge der verwendeten Fehling'schen Lösung, in ihrer Alkalität, in der Kochdauer bewirken verschiedene Ergebnisse. Der schlimmste Fehler wird verursacht durch das Vernachlässigen der Anwesenheit von Saccharose, deren Wirkung in der gewichtsanalytischen Methode sorgfältig untersucht ist und durch die aufgestellten Korrektionstabellen ausgeschaltet wird. Ehe nicht dasselbe für die volumetrische Methode geschieht, können übereinstimmende Ergebnisse nicht erhalten werden. Zur Bestimmung der Glykose mit gleicher Genauigkeit wie nach der gewichtsanalytischen Methode kann das Ergebnis der gewöhnlichen volumetrischen Methode korrigiert werden, indem man sich

eine Lösung von reinem Rohrzucker und Invertzucker in genau demselben Verhältnis herstellt, wie sie in dem Muster vorhanden sind und diese Lösung unter denselben Bedingungen auf die Fehling'sche Lösung einstellt. Die in dem Muster gefundene Glykose, multipliziert mit der Anzahl Kubikzentimeter der eingestellten Lösung und dividiert durch die ursprünglich gebrauchte Anzahl Kubikzentimeter wird dann die richtige Glykosemenge frei von dem durch den Rohrzucker veranlaßten Fehler ergeben.

G. Sonntag.

George Harker: Die Gärung von Zuckerrohrmelassen und ihr Einfluß auf die Bestimmung von Zucker. (Journ. Soc. Chem. Ind. **1906**, **25**, 831—836.) — Bei der großen Menge vorhandenen reduzierenden Zuckers in Zuckerrohrmelassen kann der durch direkte Polarisation ermittelte Gehalt an Saccharose nicht richtig sein, da die reduzierenden Zuckerarten auch die Drehung beeinflußen. Für genaue Bestimmungen wird deshalb die Methode von Clerget angewendet, welche diese Beeinflussung nicht zeigt, und bei welcher vor und nach der Inversion mit Säure die Polarisation bestimmt wird. Versuche von H. und L. Pellet (Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist. 1905, **22**, 744), bei denen die reduzierenden Zucker vor und nach der Inversion mittels Fehling'scher Lösung bestimmt wurden, haben die Zuverlässigkeit des Clerget'schen Verfahrens erwiesen. Nun wird aber bei der Vergärung der Zuckerrohrmelassen gewöhnlich viel weniger Alkohol gebildet, als nach dem festgestellten Gehalte an Saccharose und reduzierendem Zucker zu erwarten wäre. Für diese Erscheinung liegen verschiedene Erklärungen vor; so sollen nach Lafar die freien organischen Säuren die Gärung hindern, während Ball die Ursache in vorhandenen schwer vergärbaren Zuckerarten erblickt. Die in dieser Richtung angestellten Versuche führten den Verf. zu dem Ergebnis, daß stets unvergärbare Stoffe in den Melassen vorhanden sind, welche zwar die Fehling'sche Lösung reduzieren, aber selbst nicht zu den Zuckerarten zählen. Der Verf. verwendete an Stelle von Säuren Invertase zur Inversion; hierbei entstand eine weit geringere Menge von reduzierenden Substanzen, während anderseits bei der darauffolgenden Vergärung mindestens die gleiche Menge Alkohol gebildet wurde. Die durch die Einwirkung der Säuren gegenüber derjenigen der Invertase mehr entstandenen reduzierenden Körper sind daher keine vergärbaren Zucker und stammen deshalb auch nicht von der Saccharose ab. Die bei der Analyse von Zuckerrohrmelasse gefundene Menge Alkohol ist bedeutend größer, als diejenige, welche durch Gärung erhalten werden kann; und aus diesem Grunde geben die Analysenzahlen einen viel zu hohen Gehalt an vergärbarem Zucker. Wahrscheinlich werden jene Substanzen, die wohl durch Säuren, nicht aber durch Invertase invertiert werden, während der Vergärung durch ein in der Hefe enthaltenes Enzym zersetzt.

C. A. Neufeld.

K. C. Neumann: Enthielten die Rüben der Kampagne 1905—1906 neben der Saccharose noch andere hochpolarisierende Substanzen? (Zeitschr. Zuckerind. in Böhmen 1906, **30**, 536—545; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1023—1024.)

H. Pellet: Empfehlenswerte Methode der Zuckerbestimmung in der Rübe. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**, 903—918.)

Fr. Sachs: Welches ist die empfehlenswerteste Methode zur Rübenanalyse? (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**, 918—924.)

A. Le Docte: Weitere Bemerkungen zur Anwendung des Verfahrens nach Sachs-Le Docte. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**, 924—931.)

Tagung der internationalen Kommission zur Vereinheitlichung der Verfahren zur Zuckeranalyse in Bern. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dist. **1906**, **24**, 258—265.)

H. Großmann: Eine neue Beleuchtungsquelle für Saccharimeter. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**, 1022—1024.)

Albert P. Sy: Bemerkung über die Analyse von Ahornprodukten. (Journ. Franklin Inst. 1906, **162**, 71—72; Chem. Zentralbl. 1906, II, 714.)

Patente.

Carl Steffen in Wien: Verfahren zur Gewinnung reiner konzentrierter Rübenrohsäfte und wasserarmer, zuckerhaltiger Preßrückstände. D.R.P. 179635 vom 5. Januar 1902. (Patentbl. 1907, 28, 686.) — Reine konzentrierte Rübenrohsäfte und wasserarme, zuckerhaltige Preßrückstände werden erhalten, indem man die Rüben während der Zerkleinerung der Einwirkung von entsprechend großen Mengen eines auf Temperaturen von 60—100° erhitzten Rübenrohsaftes unterwirft, wobei das Material die angestrebte Temperatur in plötzlichem Wärmeübertragungsvorgange zufolge Freilegung der Schnittfläche annimmt.

Albert Oetker in Altona-Bahrenfeld: Verfahren zur Herstellung von Makronenmasse. D.R.P. 180869 vom 25. Juni 1902. Zusatz zum Patent 151540 vom 5. November 1901. (Patentbl. 1907, 28, 921.) — Durch das Patent 151540 ist ein Verfahren geschützt, nach welchem Mandeln und Zucker mit konzentrierter Hühner-Eiweißlösung zu einer Makronenmasse verarbeitet werden. Es wurde nun gefunden, daß hierbei das lösliche Hühnereiweiß teilweise auch durch unlösliche Eiweißkörper ersetzt werden kann. Ebenso läßt sich auch das Hühnereiweiß teilweise oder ganz durch andere lösliche Eiweißarten ersetzen, event. auch durch eine schwach alkalische Caseinlösung. Zur Ausführung dieses Verfahrens werden z. B. Marzipanmasse und Zucker in dem üblichen Verhältnis mit einer Lösung, welche aus 10 Teilen Wasser und 1 Teil Alcalikaseinat erhalten ist, angerieben und 2—4% einer nicht löslichen Proteinsubstanz zugefügt. *A. Oelker.*

Kaffee, Kakao, Tee.

M. Brissemoret: Über einige neue Derivate des Coffeins und die Reaktionen seines Glyoxalinkernes. (Bull. Soc. Chim. Paris 1906, [3] **35**, 316—321.) — Trägt man ein Gemisch aus 10,5 g Coffein und 7 g Salicylsäure in 1 l siedendes Wasser ein, so bildet sich sofort eine Lösung, aus der sich bei schnellem Abkühlen eine krystallisierte Verbindung ausscheidet, die, über Schwefelsäure getrocknet, weiße Nadeln von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2 . C_7H_6O_3$ darstellt. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und wässeriger Natriumacetatlösung. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer; mit der berechneten Menge Alkali versetzt, gibt sie beim Eindampfen das lösliche Tanret'sche Doppelsalz $C_7H_5NaO_3 . C_8H_{10}N_4O_2 . H_2O$. Dieses Verhalten kann zur Bestimmung des Coffeins in Salicylcoffein dienen. Eine schwach alkalisch gemachte Lösung von Salicylcoffein in Wasser gibt an Chloroform sämtliches Coffein ab. — In gleicher Weise erhält man aus 10,5 g Coffein und 7,6 g Protokatechusäure die Verbindung $C_8H_{10}N_4O_2 . C_7H_6O_4$ von gleicher Eigenschaft. — Durch Versetzen einer kochenden Lösung von 10,5 g Coffein in 1 l Wasser mit 9 g Gallussäure und Abkühlen erhält man die Verbindung $C_8H_{10}N_4O_2 . C_7H_6O_5$, graue mikroskopische Nadeln. Von den Salzen des Coffeins unterscheiden sich diese drei Derivate durch ihre Luftbeständigkeit und dadurch, daß sie durch Wasser nicht zerlegt werden. — Die dem Coffein nahestehenden Basen geben analoge Verbindungen; so gab z. B. das 3,7-Dimethylxanthin mit Salicylsäure den Körper $C_7H_8N_4O_2 . C_7H_6O_3$, mit Gallussäure $C_7H_8N_4O_2 . C_7H_6O_5$ und das 1,3-Dimethylxanthin die Gallussäureverbindung $C_7H_8N_4O_2 . C_7H_6O_5$. Diese drei Verbindungen reagieren ebenfalls sauer, geben aber mit Alkali keine Doppelverbindungen, sondern zersetzen sich beim Neutralisieren in ihre Komponenten. — Benzoesäure verbindet sich nicht mit den Methylxanthinen. Mit Glyoxalin und Methylglyoxalin wurden in ätherischer Lösung ebenfalls Salicyl- und Gallussäurederivate erhalten. Benzoesäure reagiert auch mit den Glyoxalinen nicht.

L. Pincussohn: Die Wirkung des Kaffees und des Kakaos auf die Magensaftsekretion. (Münch. med. Wochenschr. 1906, 1248.) — Verf. untersuchte den Einfluß des Kaffees und des Kakaos auf die Ausscheidung der Menge, der Gesamtacidität und der absoluten Säuremenge des Saftes im Magen eines Hundes mit künstlicher Magenfistel. Einige der Versuchsergebnisse sind in Kurventafeln wiedergegeben. Die Verabreichung von Kaffeeaufguß bewirkte eine starke Vermehrung der Menge und der Sekretion besonders in den Säurezahlen, die ebenso schnell

wieder nachließ, um schroff abzufallen. Die Kurve des Malzkaffees lieferte ein ganz ähnliches Bild. Bei einem Versuche, in dem beide Getränke hintereinander gegeben wurden, ergab jedoch der Kaffee eine viel intensivere, plötzlich eintretende und wieder absinkende Wirkung. Teeaufguß wirkt demgegenüber sekretionshemmend. Bei fettarmem Kakao (15 % Fettgehalt) ist das Kurvenbild dem des Kaffees außerordentlich ähnlich, fast noch gesteigert. Fettreicher Kakao (30 % Fettgehalt) verhielt sich ganz anders: die Sekretion ist nur gering, kaum der des vorher gegebenen Wassers überlegen. Die stärkste Einwirkung zeigt sich also bei den Stoffen, die zugleich das Alkaloid in konzentriertester Form enthalten; diese Wirkung wird bedeutend durch das Fett des fettreichen Kakaos abgeschwächt. *G. Sonntag.*

H. Kreis: Nachweis von Cichorie im Kaffee. (Bericht des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1906, 24.) — Es wurde ermittelt, daß regelrecht hergestellter Kaffeeaufguß auch bei Zusatz von Kaffeeessenz nach der Behandlung mit Natronlauge und Bleiessig Fehling'sche Lösung beim Erhitzen nicht reduziert. Ein Zusatz von 2,5 % Cichorie zum Kaffeepulver ergibt dagegen schon Reduktion der Fehling'schen Lösung. *C. Mai.*

M. Greshoff: Bemerkung über Kakaokeime. (Pharm. Weekbl. 1906, **43**, 920—925.) — Das Äußere der Kakaokeime ist sehr charakteristisch; es sind dunkelbraune, abgeplattete, etwas gewundene, vierseitige Stäbchen von 6—8 mm Länge und 1—1,5 mm Durchmesser; an einem Ende abgerundet mit einem breiteren und dunkleren Knöpfchen, an der anderen Seite glatt abgebrochen oder bisweilen eingeschnitten und Keimblattreste tragend. Morphologisch sind sie das Würzelchen mit der hypocotylen Achse des Keimes. Das runde Knöpfchen ist die Wurzelspitze, das andere gefurchte Ende wird von den abgebrochenen Blättchen der Plumula gebildet. — 100 derartige Keime wiegen 1,05—1,10 g; als spezifisches Gewicht fand Verf. 1,40—1,45. Sie sind außerordentlich hart, knirschen wie Glas zwischen den Zähnen und lassen sich fast nicht zerkleinern. Wegen dieser Eigenschaft werden sie in den Kakaofabriken sorgfältig entfernt. Da sie fast geschmacklos sind, sind sie als Genußmittel kaum zu verwenden. Behandelt wie Tee, liefern sie aber einen nach Verf. geschmackvollen Aufguß. Bei Betrachtung mit der Lupe zeigt der Keim auf dem Querschnitt ein Sechseck von Gefäßbündeln, in dessen Mitte einen Hohlraum, gefüllt mit einer glänzenden gelben Masse. Bei stärkerer Vergrößerung beobachtet man rings um die Radicula einen Kranz von Mitscherlich'schen Haaren. Das Pulver bietet bei der mikroskopischen Untersuchung wenig Charakteristisches. Es besteht aus meist unbestimmbaren Fragmenten, ziemlich viel kleinen Stärkekörnern, Aleuron, Farbstoff, mit vereinzelten unverletzten Mitscherlich'schen Haaren. Tschirch gibt (Anatom. Atlas I., Tafel 6) eine Beschreibung des Keimes; seine Behauptung aber, daß die Radikularzellen ebenso wie die Kotyledonarzellen ein festes Fett enthalten, ist unrichtig, denn eben hierdurch unterscheiden sie sich von einander. Als Gehalt an Xanthinbasen, bestimmt nach der Methode von Dekker (Pharm. Weekbl. 1902, **39**, 741) ergab sich 1,3 % (1,22 % Theobromin und 0,08 % Coffein). Der Fettgehalt betrug 2,6 %, der Gehalt an Asche 6,5 % mit 40 % Kaliumoxyd. *J. J. van Eck.*

G. Gérard: Reaktion des Theobromins. (Bull. Sciences Pharmacol. 1906, **13**, 214.) — Man mischt in einem Reagenzröhrchen 0,05 g Theobromin mit 3 ccm Wasser und 6 ccm Seifenlauge und läßt einige Augenblicke klären, sodann fügt man 1 ccm Ammoniak und 1 ccm Silbernitrat (1 : 10) zu. Nach dem Durchschütteln verwandelt sich die Flüssigkeit in eine ungefärbte, feste Masse. Bei 60° wird die Masse wieder flüssig und erstarrt dann wieder zu einer gelatinösen Substanz, die durchsichtig wie Glas ist. Es handelt sich bei dem entstehenden Körper wahrscheinlich um ein Silbersalz des Theobromins. Mit Coffein gelang die Reaktion nicht. Sie tritt noch bei 10 ccm Flüssigkeit mit 1 Centigramm Theobromin ein. *J. Tillmans.*

Armin Röhrig: Viromalt-Blutmalz-Kakao. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1906, 48.) — Ein so bezeichnetes Erzeugnis enthielt: Fett 5,64, Asche 4,17, Rohfaser 13,62, Stickstoffsubstanz 14,0, Saccharose 13,01, Maltose 17,35, Stärke 22,87, Wasser 8,76 %. Es ist demnach als Mischung von Kakao, Malz, Stärke, Zucker und eines stickstoffhaltigen Nährkörpers, jedenfalls Tropon oder Sanatogen zu betrachten. *C. Mai.*

Neue Fassung des Abschnittes des Deutschen Nahrungsmittelbuches über Kakao, Schokolade, Schokoladewaren vom 16. September 1907:

1. Kakaomasse ist das Produkt, welches lediglich durch Mahlen und Formen der gerösteten und entschälten Kakaobohnen gewonnen wird. Kakaomasse darf keinerlei fremde Beimengungen enthalten.

2. Aufgeschlossene Kakaomasse ist eine mit Alkalien, alkalischen Erden, bezw. mit Dampfdruck, behandelte Kakaomasse.

3. Kakaopulver, entölter (auch löslicher, aufgeschlossener) Kakao, sind Produkte aus gerösteten, entschälten, mehr oder minder entölten bezw. auch aufgeschlossenen Kakaobohnen in Pulverform. — Kakaopulver, entölter (auch löslicher, aufgeschlossener) Kakao, dürfen außer einem Zusatz von Würzstoffen keinerlei fremde Beimengungen enthalten. — Mit Alkalien und mit alkalischen Erden aufgeschlossenen Kakaos dürfen bei der Zubereitung nicht mehr wie 3 % Alkalien oder alkalische Erden zugesetzt werden; sie dürfen, auf Kakaomasse mit 56 % Kakaobutter umgerechnet, nicht mehr als 8 % Asche enthalten.

4. Schokolade. Die Bezeichnung „Schokolade" darf nur Fabrikaten gegeben werden, welche aus geröstetem und entschältem Kakao oder aufgeschlossenem Kakao und Zucker mit oder ohne Zusatz von Kakaobutter, Vanille, Vanillin, Zimt, Nelken und anderen Gewürzen hergestellt sind. — Der Gehalt an Zucker darf in Schokolade nicht mehr als 70 %, und wenn zulässige andere Stoffe (medizinische, Mehlstoffe usw.) zugesetzt sind, so darf die Summe dieser und des Zuckers ebenfalls nicht mehr als 70 % ausmachen. — Speiseschokolade, Schokolade zum Rohessen, Dessertschokolade. Für diese Fabrikate gelten dieselben Grundsätze wie für Schokolade, nur daß in ihnen ohne Kennzeichnung Zusätze von Nüssen, Mandeln und Milchstoffen insgesamt bis zu 5 % zulässig sind.

5. Kuvertüre oder Überzugsmasse. Für diese Fabrikate gelten dieselben Grundsätze wie für Schokolade, nur daß ohne Kennzeichnung in ihnen Zusätze von Nüssen, Mandeln, sowie Milchstoffen insgesamt bis zu 5 % zulässig sind.

6. Schokoladenpulver ist eine Mischung aus Kakaomasse bezw. aufgeschlossener Kakaomasse, die auch mehr oder weniger entölt sein kann, mit höchstens 70 % Zuckergehalt. — Gewürz wie bei Schokolade.

7. Kakaobutter ist das aus entschälten Kakaobohnen oder aus Kakaomasse gewonnene Fett.

Als Verfälschung ist insbesondere anzusehen die Vermengung der unter 1—7 genannten Waren:

1. Mit fremden Fetten.
2. Mit Kakaoschalen oder Kakaoabfällen (Kakaostaub oder Kakaokeimen).
3. Mit Mehl, soweit dieser Zusatz nicht ausdrücklich angegeben ist.
4. Mit Farben; die Färbung der Oberflächen von figurierter Schokolade ist zulässig.
5. Mit sogenannten Fettsparern, wie z. B. Traganth, Gelatine, Dextrin.

Der Zusatz von Stoffen zu medizinischen oder diätetischen Zwecken ist zulässig; die Ware ist demgemäß zu kennzeichnen. — Zusatz von irgendwelchem anderen Fett als Kakaobutter d. i. Zusatz von Fremdfett oder von Kakaoschalen, oder Kakaoabfällen zu Kakao oder Schokolade, wie auch zu Kakao- oder Schokoladewaren ist auch dann nicht zulässig, wenn diese (Surrogat-)Waren Bezeichnungen tragen, bei denen die Worte Schokolade oder Kakao nicht vorkommen. — Suppenpulver werden nicht als Schokoladenfabrikate betrachtet.

Die Kennzeichnung hat allgemein in leicht leserlicher Schrift, in gemeinverständlicher Form, z. B. „Mit Mehl", und in deutscher Sprache zu erfolgen. — Die Kennzeichnung muß, auch im Detailhandel, bei Abgabe von Originalpackungen, direkt bei der Inhaltsbezeichnung und als Teil derselben geschehen. — Im Großhandel muß die Kennzeichnung auf Angeboten, Schlußscheinen, Rechnungen und auf allen mit Inhaltsbezeichnungen versehenen Gefäßen und Packungen stehen.

Bei offenem Feilhalten (Ausstellen) und bei offenem Verkauf von ungepackten Waren muß die Kennzeichnung von Zusätzen an jedem die Ware enthaltenden Gefäß oder auf der Ware selbst angebracht werden. Die Kennzeichnung durch Anhängeschild muß, wenn tunlich, an einer jedem Käufer sichtbaren Stelle des Verkaufslokales erfolgen.

A. D. Maurenbrecher und **B. Tollens:** Untersuchungen über die Kohlenhydrate des Kakao. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **48**, 1035—1043.) — Vergl. Z. 1907, **14**, 235.

A. D. Maurenbrecher und **B. Tollens:** Über die Kohlenhydrate der Teeblätter. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **48**, 1044—1046.) — Vergl. Z. 1907, **14**, 235.

Patente.

Dr. Gustav Wendt in Steglitz: Verfahren zur Verbesserung des Röstens und des Aufschließens von Kakaobohnen. D.R.P. 180870 vom 20. Dezember 1904. Zusatz zum Patent 178897 vom 15. Juli 1904. (Patentbl. 1907, **28**, 921.) — Die Erfindung betrifft eine weitere Ausbildung des durch das Patent 178897 geschützten Verfahrens zur Verbesserung des Röstens und Aufschließens von Kakaobohnen. Diese besteht darin, daß an Stelle von Calciumhydroxyd lösliche Kalksalze zur Anwendung gebracht werden, insbesondere die basischen Kalksalze der Essigsäure und Milchsäure und zwar sowohl allein wie als Zusatz zur Kalkmilch. Das hierbei erhaltene Röstprodukt soll sich vor dem mit saueren Kalksalzen erhaltenen sowohl durch eine bessere Farbe als auch durch angenehmeren Geschmack auszeichnen.

Riquet u. Co., Aktiengesellschaft in Gautzsch-Leipzig: Verfahren zur Herstellung von eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade. D.R.P. 182747 vom 4. Januar 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 1251.) — Eiweißreiche, geschmacklich nicht veränderte Schokolade wird nach vorliegender Erfindung dadurch erhalten, daß man die Kerne der völlig gar gerösteten Kakaobohnen mit einer Mischung von Wasser und Eiweiß durcharbeitet, die Masse dann längere Zeit stehen läßt und sie nach eventueller teilweiser Verdampfung des Wassers in der in der Schokoladenfabrikation üblichen Weise in Kollergängen oder dergl. mit den üblichen Zusätzen weiter verarbeitet.

Riquet u. Co., A.-G. in Gautzsch-Leipzig: Verfahren zur Herstellung eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade. D.R.P. 182748 vom 4. Mai 1906. Zusatz zum Patent 182747 vom 4. Januar 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 1251.) — Das Verfahren des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß an Stelle des Wassers zum Anrühren des trocknen Eiweißes wässerige Zuckerlösung benutzt wird. Außerdem erfolgt der Zusatz von Eiweiß zu irgend einem Zeitpunkt der Verarbeitung von Kakaomasse und Zuckerlösung und insbesondere auch in der Weise, daß zunächst Zuckerlösung, Eiweiß und Zucker gemischt werden und dann dieser Mischung Kakaomasse, event. unter Zusatz von Kakaoöl zugefügt wird. *A. Oelker.*

Wein.

P. Kulisch: Mittel zur Weinbereitung. (Bericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation Colmar i. E. 1904—1906, 38—41.) — Fruchtextrakt Duvivier, Gär- und Heilmittel für kranke Weine besteht zu etwa ³/₄ aus Bohnenmehl, zu etwa 20 % aus unreinem kohlensaurem Kalk und getrockneter Hefe. — Ampeloside Malvezin zur besseren Ernährung der Hefe und Entwickelung von Bukett ist ein eingedickter Auszug aus Rebenblättern. — Antacid von Josef Wild in Freiburg zur Heilung stichiger Weine ist kohlensaurer Kalk. — Schwefelwasser bestand aus Lösungen von Natrium- oder Calciumbisulfit. — Faßputzmittel Tonnal von Weinmann in Epernay ist 10 %-ige Schwefelsäure mit Zusatz von etwas Alaun. — Als Bukettstoffe wurden benutzt: Bukettsprit, der zweifellos unter Zusatz von ätherischen Ölen hergestellt ist; von ätherischen Ölen wurden Korianderöl und das Öl von Muskatellersalbei, Salvia sclarea, benutzt. Von den Bukettstoffen für Rotwein der Firma Albert Garnier in Paris riecht Sève Bourgogne stark nach Bittermandelöl, Sève Medoc mehr nach Fruchtäthern. — Von Schönungsmitteln der gleichen Firma war Clarifiant pour vins liquides No. I eine grünliche, saure Flüssigkeit, deren Hauptbestandteile 8 % Weinsäure, etwas Kaliumtartrat und Gerbstoff waren; No. II der gleichen Flüssigkeit enthielt über 30 % Glycerin, 3 % Weinsäure und etwas Kaliumnatriumtartrat. — Clarifiant Fermenticide pour vins blancs der gleichen Firma enthielt neben 2 % eines leimartigen Schönungsmittels erhebliche Mengen von teilweise oxydiertem Natriumbisulfit. — Ein anderes Clarifiant pour vins blancs dieser Firma war in der Hauptsache eine dicke Lösung von etwa 24 % Leim, die mit einem Fruchtäther parfümiert war und etwa 2 % Schwefeldioxyd in Form von teilweise oxydiertem Natriumsulfit enthielt; eine Probe enthielt auch Fluor. Mehrere Schnellschönen waren unreines getrocknetes Blut. — Weinkonservierungsmittel Naflol bestand früher aus Natriumfluorid und Kaliumsulfit; später nur noch aus letzterem. — L'Orysol war unreines Natriumsulfit. *C. Mai.*

F. Schaffer: Weinverbesserungsmittel. (Bericht des Kantonschemikers Bern 1906, 6.) — Oenotartre liquide besteht aus einer wässerigen Lösung von Chlornatrium, Weinstein, Weinsäure und Sulfaten. — Pommerin zur Herstellung von Obstwein ist eine farblose, stark sauere Flüssigkeit, die neben etwas Kochsalz, Weinstein, Sulfaten und Phosphaten auch freie Schwefelsäure enthält. *C. Mai.*

E. Kayser und **E. Manceau:** Über das Zähewerden des Weines. (Compt. rend. 1906, **143**, 247—248.) — Neue Versuche über die Wirkungen des Ferments (Z. 1907, **13**, 650) in Wein, dem Glykose, Saccharose oder Fruktose zugesetzt wurde, bestätigten, daß Fruktose das hauptsächlichste Nahrungsmittel der das Zähewerden des Weines verursachenden Mikroorganismen ist. Aus Fruktose entsteht Mannit, Milchsäure, Essigsäure und Spuren höherer Säuren. Glykose liefert Milchsäure und flüchtige Säuren; Saccharose wird invertiert. *G. Sonntag.*

P. Kulisch: Weinuntersuchung. (Bericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation Colmar i. E. 1904—1906, 79—81.) — Bei der Bestimmung des Kalkes nach dem üblichen Verfahren kann bei Weinen mit hohem Phosphorsäuregehalt Phosphorsäure in den Kalkniederschlag übergehen; letzterer muß daher stets auf Phosphorsäure geprüft werden. Bei phosphorsäurereichen Weinen ist die Phosphorsäure vorher nach dem Eisenacetatverfahren abzuscheiden. — Bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren wurde festgestellt, daß die im Wein in Betracht kommenden Mengen leichtflüchtiger Säuren, insbesondere die Essigsäure, mit 200 ccm Destillat bei richtiger Leitung der Destillation vollständig übergehen. Die bei weiter fortgesetzter Destillation vorhandene saure Reaktion des Destillates rührt vorwiegend von Milchsäure her. Das indirekte Verfahren ist dem direkten an Genauigkeit nicht überlegen; seine Ergebnisse sind auch in hohem Grade vom Extraktgehalt des Weines abhängig, sodaß man z. B. bei Süßweinen nach dem indirekten Verfahren regelmäßig zu niedrige Werte erhält. — Beim Fluornachweis durch Ausfällen des Fluors mit Chlorcalcium können Fehler dadurch entstehen, daß oft auch reines Chlorcalcium des Handels fluorhaltig ist. Am besten werden 300—500 ccm Wein verascht, die Asche mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und in bekannter Weise im Platintiegel auf ihre Ätzwirkung geprüft. — Bei der Alkoholbestimmung nach dem amtlichen Verfahren findet man den Alkoholgehalt erheblich zu niedrig, wenn der Wein viel flüchtige Säure enthält; bei genauen Bestimmungen ist der Wein vorher zu neutralisieren. Alle Kühlapparate mit engen, steil stehenden Kühlröhren, insbesondere der nach Landmann, geben zu niedrige Alkoholgehalte. — Bei der Bestimmung der Saccharose hat sich als bestes Inversionsverfahren die halbstündige Erhitzung des Weines im siedenden Wasserbade mit 2 g Oxalsäure auf 100 ccm Flüssigkeit erwiesen. *C. Mai.*

W. L. Dubois: Die Anwendung von Schwefelkohlenstoff bei der Bestimmung der Salicylsäure im Wein. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 293—295.) — Bei der Bestimmung der Salicylsäure im Wein üben Tannin, Farbstoff und andere bei der Extraktion mit Äther in Lösung gehende Substanzen an der Farbreaktion zwischen Eisenoxydsalzen einen störenden Einfluß aus. Der Verf. stellte fest, daß der an Stelle des Äthers zur Extraktion verwendete Petroläther für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar ist, da in ihm nur kleine Mengen Salicylsäure in Lösung gehen. Versuche mit verschiedenen anderen Lösungsmitteln ließen den Schwefelkohlenstoff als am besten geeignet erschienen. Dieser läßt die störenden Substanzen ungelöst und kann anderseits, wie die Beleganalysen erweisen, zur quantitativen Extraktion der Salicylsäure dienen. *C. A. Neufeld.*

P. Carles: Zur technischen Weinsäurebestimmung. (Bull. Soc. Chim. Paris 1906, [3] **35**, 571—575.) — Zu den von Mehren auf dem Kongreß in Rom

gestellten Einzelfragen bemerkt Verf. folgendes: Die alkalische Kaliumtartratlösung kann bis auf 15 bis 13 g eingedampft werden. Der Zusatz von Eisessig kann 3 bis 4 ccm betragen und muß in der Kälte geschehen. Das Umrühren des Gemisches soll 10 Minuten dauern. Die Gegenwart von Calciumphosphat ändert das Endergebnis nicht merkbar, gleichgültig, welcher Indikator benutzt wird. Die Gegenwart von Eisenphosphat verursacht einen Weinsteinverlust von nahezu 1%; die Gegenwart von Aluminium kann diesen Verlust auf 2% erhöhen. — Als neue Fassung des Verfahrens von Goldenberg und Géromont zur Bestimmung der Gesamtweinsäure in Hefen und gemischten Weinsteinen wird vorgeschlagen: 6 g fein gepulverter Hefe werden mit 9 ccm Salzsäure (1,10) eine Stunde lang digeriert; dann fügt man ein gleiches Volumen Wasser hinzu, läßt noch eine Stunde unter zeitweiligem Umrühren stehen, füllt mit Wasser auf 100 ccm und filtriert. 50 ccm des Filtrats läßt man in 18 ccm Kaliumcarbonatlösung (2 g in 10 ccm) fließen, erhitzt langsam zum Sieden und läßt 15 bis 20 Minuten (je nach der Menge vorhandenen Calciumtartrats) sieden. Dann gießt man auf ein Saugfilter, sammelt das Filtrat in tarierter Porzellanschale, wäscht mit kochendem Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, dampft das Filtrat bis auf mindestens 15 g aber nicht weniger als 13 g ein, läßt eine Viertelstunde erkalten, setzt 3 bis 4 ccm Eisessig hinzu und rührt 10 Minuten lang ohne Unterbrechung. Nunmehr kann das Verfahren bis zum nächsten Tage unterbrochen werden, bei sehr unreinen Hefen wird es zweckmäßig fortgeführt. Man fügt der Flüssigkeit in der Schale 100 ccm Alkohol (96—97%) zu und rührt 5 Minuten lang um. Der krystallinische Niederschlag wird durch Dekantieren mit Alkohol ausgewaschen bis zur neutralen Reaktion, nebst Filter in die Schale gebracht und mit 100 ccm Wasser unter Aufkochen gelöst; die Flüssigkeit wird mit Natronlauge titriert, von der 50 ccm 1 g Kaliumbitartrat, in 100 g siedendem Wasser gelöst, sättigen (Indikator Phenolphthalein). Als übliche Korrektur zieht man bei 20%-igen Hefen 0,7, bei 20 + n %-igen 0,7 + 0,2 n ab. — Für die Analyse der Weinsteine nimmt man 3 g und verfährt im übrigen ebenso, nur wird eine Korrektur nicht angebracht. *G. Sonntag.*

Untersuchung 1906-er württembergischer Moste. (Weinbau u. Weinhandel 1906, **24**, 458.)

J. Speth: Die diesjährigen Enkircher Traubenmoste. (Weinbau u. Weinhandel 1906, **24**, 431.)

Diesjährige Mostuntersuchungen an der Nahe. (Weinbau u. Weinhandel 1906, **24**, 437.)

Fr. Muth: Die diesjährigen Traubenmoste der Oppenheim-Dienheimer Weinbergslagen. (Weinbau u. Weinhandel 1906, **24**, 427.)

Mathieu: Die Önologie auf dem Kongreß zu Rom. (Annal. chim. analyt. 1906, **11**, 321—324.)

Abwasser.

P. Schiemenz: Beurteilung der Reinheitsverhältnisse der Oberflächenwasser nach makroskopischen Tieren und Pflanzen. (Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1906, **49**, 706—709.) — Bei unserer derzeitigen geringen Kenntnis davon, wie die chemische Beschaffenheit des Wassers auf Fische wirkt, hat die chemische Analyse eines Wassers für die Zwecke der Fischerei wenig Bedeutung. An ihre Stelle tritt die biologische Analyse, welche zur Beurteilung eines Wassers nicht chemische sondern tierische und pflanzliche Reaktionen benutzt. Die Pflanzen nehmen anorganische Körper auf und bilden daraus organische. Es wird also jede Veränderung der anorganischen Substanzen eines Wassers an den Pflanzen sich bemerkbar machen und andere Wachstumsbedingungen liefern. Von den Pflanzen nähren sich nun wieder niedere Tiere, von diesen wieder höhere Tiere bis zu den Fischen hinauf. Es wird sich also auch an den niederen und höheren Wassertieren die chemische

Beschaffenheit des Wassers bemerklich machen. Wir halten uns demnach bei der Beurteilung von Gewässern nicht an die chemische Beschaffenheit, an die Ursachen, sondern an das Resultat, das meistens sehr unzweideutig ist. Wenn auch unsere Kenntnisse in dieser Beziehung noch sehr gering sind, so läßt doch das bisher Bekannte bestimmt erwarten, daß die biologische Analyse nach den im Wasser vorkommenden Organismen namentlich zur Orientierung in Zukunft gute Dienste leisten wird. Die biologische Analyse ist mit einfachen Apparaten überall schnell und leicht zu erledigen. Der Eintritt einer Veränderung des Wassers, die Quelle einer Verunreinigung wird von Tieren und Pflanzen mit absoluter Sicherheit angezeigt. Ebenso läßt sich eine Störung der für ein bestimmtes Gewässer normalen Fauna und Flora bis in die letzten Ausläufer ohne weiteres nachweisen. Während die chemische Analyse — die ja zur Beurteilung des Wassers zum menschlichen Gebrauche nicht entbehrt werden kann — uns nur die momentane Beschaffenheit eines Wassers, nicht aber zeitweise auftretende Verunreinigungen anzeigt, gibt die biologische Analyse Aufschlüsse über die Beschaffenheit während des ganzen Jahres. Denn ist einmal eine Fauna oder Flora durch eine Verunreinigung verändert, so braucht sie lange Zeit, um wieder normal zu werden. Man kann sogar in Gewässern, welche von verschiedenen organischen Abwässern verunreinigt werden, durch die biologische Analyse feststellen, welches von den Abwässern das schädlichste war und wie weit jedes einzelne wirkte. Die niederen Organismen sind eben ausgezeichnete chemische Reagentien, und jede geringe Abweichung der Abwässer voneinander bedingt die Entwickelung anderer Organismen. Bei den organischen Verunreinigungen treten bestimmte Leitorganismen auf, die uns genau über den Grad der Verunreinigung und der Verdauung der Abwässer orientieren können. Bei ganz starken Verunreinigungen fehlt jede normale Flora und Fauna; im zweiten Stadium der Verunreinigung treten dann noch nicht die voll entwickelten Abwasserpilze auf, sondern die Klumpen von Zooglöen, welche an den im Wasser flottierenden Wurzeln der Uferpflanzen hängen; wird das Wasser besser, so tritt bei geringer Wasserauffrischung Beggiatoa auf, bei besserer Wasserauffrischung der Leptomitus bezw. Sphaerotilus; einen weiteren Reinheitsgrad zeigen die Carchesien an, auf sie folgen die Vorticellen, und den Schluß bilden verschiedene Diatomeen, welche anzeigen, daß die Verunreinigung so ziemlich verdaut ist. Ist der normale Diatomeenbestand von Naviculaceen erreicht, dann kann das Wasser wieder als rein angesehen werden. Ein jedes Gewässer hat seine individuelle Fauna und Flora; diese muß man bei jeder Untersuchung in großen Zügen an einer nicht erheblich verunreinigten Stelle feststellen. Verf. führt eine Anzahl von Wassertieren an, deren jedes für ein bestimmtes Stadium der Verunreinigung charakteristisch ist. Auch ein mehr oder weniger starker Gehalt eines Wassers an Eisen, Schwefel, Kalk, Kohlensäure usw. wird durch das Auftreten ganz bestimmter Pflanzen oder Tiere angezeigt. Es besteht begründete Aussicht, daß wir mit dem Fortschreiten unserer Kenntnisse immer mehr lebendige Reagentien auf bestimmte chemische Substanzen, ja auch für bestimmte Mengen derselben ausfindig machen werden. Jedenfalls wird die biologische Analyse bei der Beurteilung der Beschaffenheit eines Wassers noch gute Dienste leisten und unter Umständen jede weitere Untersuchung durch die Chemie oder Bakteriologie überflüssig machen. *C. A. Neufeld.*

F. R. O'Shaughnessy und **H. W. Kinnersley:** Das Verhalten der Kolloide im Abwasser. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 719—726.) — Der Gehalt der Abwässer an gelösten Kolloiden schwankt sehr. Die Hauptquellen für organische kolloidale Stoffe sind Urin und Fäkalien, besonders letztere. Die Verff. zeigen, daß die Fäkalien in Form einer Emulsion vorhanden sind, und daß die von ihnen aufgenommene Menge einerseits von der Art der anderen vorhandenen Bestandteile der Flüssigkeit, andererseits von der Dauer ihres Verweilens im Wasser und von

der Stärke von dessen Bewegung abhängt. Im allgemeinen enthalten Abwässer des Haushalts — mit Ausnahme der ganz frischen — mehr Kolloide als gewerbliche Abwässer. Namentlich sind Abwässer mit einem hohen Gehalt an Eisensalzen sehr arm an kolloidalen Stoffen; hierin dürfte auch der Grund liegen, weshalb solche Abwässer so schwierig zum Faulen zu bringen sind. Es wird jetzt allgemein zugegeben, daß die Verwendbarkeit der Faulräume als Mittel zur Vernichtung von Abwässern anfangs bedeutend überschätzt worden ist. Die größte bisher bekannte Menge Schlamm, die in Faulkammern zersetzt wurde, beträgt 25 %. Die Verff. haben nicht mehr als 10 % erzielt, was jedenfalls auf örtliche oder zufällige Einflüsse zurückzuführen ist. Man muß scharf unterscheiden zwischen festen Stoffen, die in Gasform übergeführt werden, und solchen, die nur durch die Bewegung bei der Gasentwickelung in Emulsion gebracht werden. Die Zersetzung der festen Schlammbestandteile in den Faulkammern muß zum größten Teil vor sich gehen, nachdem die organischen Stoffe in Lösung gegangen sind, da sie auf der Wirkung von Enzymen beruht. Die Menge der auf diese Weise löslichen Masse ist begrenzt. Die Versuche der Verff. lassen erkennen, daß die Menge gelöster Kolloidsubstanzen durch das Faulverfahren vermehrt wird. Nach ihrer Meinung ist daher die Anwendung des letzteren ein Fehler, solange man ein wirksames Mittel besitzt, um den Schlamm auf eine weniger lästige Weise zu beseitigen; denn die im Faulbassin aufgenommenen Kolloide werden bei der weiteren Behandlung der Flüssigkeit wieder ausgefällt und verursachen dann meist große Schwierigkeiten. Ein dem Faulverfahren unterzogenes Abwasser, aus dem alle suspendierten festen Bestandteile entfernt wurden, enthält immer noch viele wirksame Schlammbestandteile. Die beim Stehen eines solchen Abwassers sich absetzenden Massen zeigen nur einen schwachen Geruch, sie sind sehr beständig und lösen sich selbst im Wasser nur äußerst langsam; hierdurch unterscheiden sie sich scharf von dem ursprünglichen Abwasserschlamm. Im allgemeinen verschwindet der Schlamm aus den Abwässern nur sehr langsam. Wenn man ihn nicht in dünnen Lagen ausbreitet, bleibt er jahrelang scheinbar unverändert. Eine gewisse aber noch nicht genügend aufgeklärte Rolle bei dem Verhalten der Abwässer scheint das Eisen zu spielen. Die Verff. teilen als Illustration zu den vorstehenden Ausführungen ihre mit den Abwässern von Birmingham erhaltenen Versuchsergebnisse mit, die in 7 Tabellen zusammengestellt sind. *C. A. Neufeld.*

K. Dost: Die Volumenbestimmung der ungelösten Abwasserbestandteile und ihr Wert für die Beurteilung der Wirkung von Abwasserreinigungsanlagen. (Mitteil. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. und Abwässerbeseitig. 1907, 8, 15 Seiten). — Durch die verschiedenen chemischen Bestimmungsverfahren der suspendierten Bestandteile eines Abwassers erfährt man nur die Menge dieser Stoffe im wasserfreien (bei 100° getrockneten) Zustande. Für die Praxis ist aber die Kenntnis des Volumens der Schwebestoffe im wasserhaltigen, natürlichen Zustande von größter Wichtigkeit, da diese Stoffe in dieser Form als Schlamm anfallen. Verf. hat ein Verfahren zur Ermittelung der ungelösten Bestandteile durch Zentrifugieren ausgearbeitet. Die verwendeten Zentrifugenröhrchen sind zylindrische Glasgefäße (Durchmesser 3,4 cm), die sich nach unten allmählig verjüngen, am unteren Ende eine Skala tragen und durch einen Hahn verschließbar sind. An das untere Ende der Röhrchen kann ein kleines Aufnahmegefäß für die ausgeschleuderten Schlammstoffe angesetzt werden. [Die Röhrchen können nach privater Mitteilung des Verf.'s an Ref. von der Firma Bleckmann & Burger, Berlin No. 24, Auguststr. 3a bezogen werden]. Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, daß die Zentrifugenröhrchen, die mit je 50 ccm Abwasser beschickt waren, 3 Minuten lang geschleudert wurden. Darnach maß man an der Skala die abgeschiedene Schlammmenge. Nach dem Abhebern der Flüssigkeit setzte man das

kleine Gefäß nach vorheriger Wägung an und nun wurde bei offenem Hahn solange zentrifugiert, bis aller Schlamm in das Gefäß übergetreten war. Das Gefäß wurde dann mit dem feuchten Schlamm und nach dem Trocknen desselben gewogen, und auf diese Weise der Wassergehalt des Schlammes ermittelt. Die mit dem Zentrifugieren parallel ausgeführte Bestimmung der suspendierten Stoffe auf direktem Wege (Filtrieren durch Gooch-Tiegel) ergab, daß durch das Schleudern nicht alle vorhandenen suspendierten Stoffe, die mit dem Gooch-Tiegel bestimmbar sind, erhalten, wohl aber vergleichbare Werte gewonnen werden, wenn man unter gleichen Bedingungen arbeitet. Verf. empfiehlt das Verfahren für die Kontrolle mechanischer Kläranlagen. *J. Tillmans.*

G. W. Fuller: Mitteilungen über die Tropfkörper für Abwasserreinigung. (Techn. Gemeindebl. 1906, 9, 274—275.)

A. Kajet: Die Hindernisse in der Entwickelung biologischer Abwasserreinigungsanlagen. (Techn. Gemeindebl. 1906, 9, 277—282.)

Patente.

Dyckerhoff und Widmann in Dresden-N.: Verfahren zur Reinigung von Abwässern, namentlich Molkerei- und Margarine-Abwässern. D.R.P. 174419 vom 23. Juli 1904. (Patentbl. 1906, 27, 2283.) — Das Verfahren ist dazu bestimmt, Abwässer die wie Molkerei-, Margarine- und dergl. Abwässer, durch Eiweißstoffe oder Fette, Fettsäuren und dergl. verunreinigt sind und schon nach einigen Stunden des Betriebes einer raschen, stinkenden Fäulnis unterliegen, zu reinigen, und zwar soll die Reinigung unter dem Gesichtspunkt erfolgen, daß die gereinigten Abwässer die Fischzucht nicht schädigen, und auch einem Bachlauf, in dem Forellen vorkommen, zugeführt werden können. Dieses Verfahren besteht darin, daß das Abwasser zunächst mit Torf aufgekocht und hiernach vom Torf getrennt wird, worauf dann das Abwasser mit unlöslichen Metalloxyden oder Superoxyden behandelt wird. Schließlich erfolgt eine Ausfällung etwa gelöster Metallverbindungen nach bekannten analytischen Methoden. *A. Oelker.*

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

A. Genthe: Beiträge zur Kenntnis des Leinöltrockenprozesses. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, 19, 2087—2099.) — In den meisten bisherigen, den obigen Gegenstand behandelnden Arbeiten wurde das Hauptgewicht auf die Erörterung von konstitutionellen Fragen gelegt, z. B. wie und in welchem Umfange der Sauerstoff bei der Oxydation verwendet wird, welches die Ausgangs- und Endprodukte der Reaktion sind, usw. Erst in zweiter Linie wird die Reaktionsgeschwindigkeit und deren Beeinflussung durch Katalysatoren, z. B. durch gewisse Blei- und Manganverbindungen, behandelt. Die Ansichten über die konstitutionellen Fragen gehen aber bei den einzelnen Forschern weit auseinander, auch schwanken die Angaben über die prozentuale Sauerstoffaufnahme beträchtlich, vor allem aber gibt es für die Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beeinflussung keine zuverlässigen und übereinstimmenden Messungen, sodaß also diese Fragen keineswegs geklärt sind. Das sicherste Mittel, um Einblick in die Vorgänge einer Reaktion zu erhalten, bieten wohl in den meisten Fällen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit. Bisher waren für diese Messungen hauptsächlich zwei Methoden in Gebrauch: 1. Leinöl wurde auf Glas- oder Metallplatten in dünner Schichte ausgebreitet und die Sauerstoffaufnahme durch die Gewichtszunahme bestimmt. 2. Das Öl wurde auf einer pulverigen Unterlage von indifferenten oder als Sikkative wirkenden Stoffen in Tropfenform aufgetragen und die Sauerstoffaufnahme im geschlossenen Gefäß volumetrisch bestimmt. Diese Messungen weisen bei den verschiedenen Beobachtern zum Teil sehr erhebliche Differenzen auf. Dies hat, nach Ansicht des Verf.'s sowohl in einer unzweckmäßigen Versuchsanordnung als auch in der Außerachtlassung eines wichtigen Faktors, nämlich des Lichteinflusses, seinen Grund. — Man kann gegen die bisher angewandte Methode folgende Einwände machen: 1. Das

Öl hat eine ziemlich erhebliche Schichtendicke, sodaß Hautbildung vorkommen kann, wodurch das darunter befindliche Öl vor Sauerstoff geschützt wird. In die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten geht demnach die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes mit ein. 2. Die Wägungen stellen die Differenzen: Sauerstoffaufnahme — flüchtige Produkte dar, die bekanntlich beim Trockenprozeß entstehen. 3. Bei der volumetrischen Methode sind die Dampfdrucke der flüchtigen Produkte nicht ausgeschaltet. 4. Der Lichteinfluß ist nicht definiert. Das zu allen Versuchen benutzte Öl war ein sogenanntes Oleum lini Germanicum, entsprechend dem D. A. B. IV. Ein großer Vorrat dieses Öles wurde in 1 kg fassende, fast ganz gefüllte und sorgfältig verschlossene Flaschen eingefüllt und in einem Dunkelzimmer aufbewahrt. Die Versuchsanordnung war die folgende: In einer Glasflasche von etwa 1200 ccm Inhalt wurde an einem Häkchen ein Filtrierpapierkörper angebracht, auf den das Öl aufgetragen wurde. Zur Absorption der flüchtigen Produkte, die in der Hauptsache aus niederen Fettsäuren bestehen, diente Kalihydrat in Lösung oder fest. Der eingeschliffene Glasstopfen war konzentrisch durchbohrt. An ihm war mittels Schliffs ein Manometer angebracht, woran die Druckänderungen abgelesen werden konnten. Als Sperrflüssigkeit diente Paraffinöl vom spez. Gew. 0,877. Zur Ausschaltung von Barometer- und Temperaturschwankungen war eine ebenso ausgerüstete, aber nicht mit Leinöl beschickte Korrektionsflasche vorhanden. Das Filtrierpapier war ein sogenanntes quantitatives. Die Papierstreifen waren 10 cm breit und 30 cm lang, sie wurden plisseeartig gefaltet, durchlöchert und mittels kleiner Glasringe zu einer Walze gebogen. Das Öl wurde mittels Pipette in kleinen Tropfen auf das Papier gebracht, wo es sich durch Kapillarwirkung sehr gleichmäßig über die ganze Fläche verteilte; es bot somit dem Sauerstoff wenigstens eine Oberfläche von 600 qcm dar. Die Schichtendicke betrug 0,005 mm, sodaß der Einfluß der Schichtendicke als ausgeschaltet angenommen werden durfte. Auf Grund seiner zahlreichen Versuche kommt Verf. zu folgenden Ergebnissen: Das Licht wirkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit stark beschleunigend. Hauptsächlich scheinen die Strahlen kurzer Wellenlänge von besonderer Wirkung zu sein. Dies stimmt mit der Erfahrung der Maler überein, daß die grünen und blauen Farben besonders die weißen sogenannte „gute Trockner“, die roten und braunen und besonders die schwarzen „schlechte Trockner“ sind. Durch zahlreiche Messungen im Dunkeln, im Licht, bei erhöhter Temperatur, bei verschiedenem Sikkativzusatz wurde nachgewiesen, daß in jedem Falle eine Autokatalyse vorliege. Eine ganze Reihe von Umständen machen es wahrscheinlich, daß der Autokatalysator peroxydartigen Charakter hat. Er konnte jedoch nicht isoliert werden. Nach Engler und Weißberg muß man eine mole kulare Autoxykatalyse annehmen, Das Leinöl bildet den Katalysator primär und wirkt dann als Akzeptator. Die Sikkative sind als Pseudokatalysatoren aufzufassen, die nur beschleunigend auf die Bildung des Autokatalysators wirken. Es wurde ferner die Ostwald'sche Formel für autokatalytische Reaktionen zur Anwendung gebracht. Die erhaltenen Resultate ließen sich durch diese Gleichung ausdrücken, sodaß die Trockengeschwindigkeiten einen zahlenmäßigen Ausdruck fanden. Die Sauerstoffaufnahme wurde durchschnittlich zu 23 % bei Zimmertemperatur und im Dunkeln, im Uviollicht zu 25,8 % und bei 95° zu 26,5 bezw. 34,7 % gefunden. Über die Hauptreaktion lagert sich eine andere, die in der Hauptsache aus einer langsamen Verbrennung der organischen Substanz besteht. Ein Teil des Sauerstoffes wird namentlich im Licht und bei höherer Temperatur durch diese Nebenreaktion verbraucht. Der Oxydation parallel geht eine Polymerisation. Das Gewicht der flüchtigen Reaktionsprodukte wurde ebenfalls bestimmt und zu etwa 15 % gefunden.

A. Hasterlik.

W. B. Procter und **H. G. Bennett:** Ein Verfahren zur Prüfung der Fischöle. I. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 798—801.) — Die wertvolleren Fischöle werden bekanntlich vielfach durch Beimischung billiger und geringwertiger

Fischöle verfälscht, ohne daß es mit dem bisher bekannten Prüfungsverfahren möglich wäre, derartige Zusätze qualitativ, geschweige denn quantitativ zu erkennen. Die Verff. ziehen zu diesem Zwecke die Hexabromidprobe von Hehner und Mitchell (Analyst 1898, **23**, 313) heran. Diese beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der bromierten Glyceride in Äther und der bromierten Fettsäuren in Essigsäure, wobei die Verbindungen mit dem höchsten Bromgehalt am wenigsten löslich sind. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermaßen: Etwa 0,4 g des Öles werden in einem kleinen Kolben abgewogen und mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 12 Tropfen Brom versetzt; das Gemisch wird 3 Stunden lang im laufenden Wasser gekühlt. Dann wird das überschüssige Brom durch Zusatz von 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff, welche 0,075 g Phenol enthalten, beseitigt, worauf man unter ständigem Umrühren allmählich 20 ccm absoluten Alkohol zugibt. Man filtriert, läßt ablaufen, wäscht mit 50 ccm absolutem Alkohol aus, trocknet an der Luft und gibt dann das Ganze in einen tarierten Kolben, trocknet $^1/_4$ Stunde im Dampftrockenschrank, läßt abkühlen und wägt dann. Man läßt das Brom aus einem Tropftrichter so schnell zufließen, daß man die Tropfen noch zählen kann. Bei Doppelproben ist dieser Zufluß genau ebenso zu regulieren. Man wende von derselben Ölgattung immer möglichst die gleiche Menge an. Bei Beobachtung dieser Bedingungen werden die Resultate kaum um 1 % differieren. Die auf diese Weise erhaltene Menge von Bromiden gibt, auf Prozente umgerechnet, die „Bromzahl". Das Verfahren wurde auf Lebertran und eine Anzahl anderer Fischöle angewendet. Nach den bisherigen Ergebnissen scheint es wenigstens bei einzelnen dieser Öle Aussicht auf Erreichung des beabsichtigten Zweckes zu bieten. Die Versuche werden fortgesetzt. *C. A. Neufeld.*

H. Thaysen: Über den Erstarrungspunkt des Leinöles. (Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1906, **16**, 277—278.) — Auf Grund seiner an fünf Handelsorten Leinöl angestellten Untersuchungen kommt Verf. zu dem Ergebnis, daß die Grenzen, welche das D. A. B. IV und die anderen Arzneibücher für den Erstarrungspunkt des Leinöles angeben, zu enge sind. Es würde die Forderung genügen, daß Leinöl bei — 16° noch flüssig ist. *A. Hasterlik.*

Louis Paulmyer: Verfahren zur Bestimmung fremder Beimischungen zum Cocosöl. (La Savonnerie Marseillaise 6; Seifensieder-Ztg. 1906, **33**, 286.) — Zum Unterschiede von den meisten in der Seifenfabrikation benutzten Ölen ist Cocosöl löslich in Essigsäure. Beim Erwärmen einer trüben Mischung von Fettsäuren mit Essigsäure klärt sich diese momentan auf, und zwar ist dieser Löslichkeitspunkt für jede Fettsäure konstant. Zur Bestimmung von Fettsäuren im Cocosöl werden 10 g einer verdünnten Essigsäure (81,18 % Essigsäure und 18,82 % Wasser) mit 5 g der zu prüfenden Fettsäure unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Gegenwart von reinen Cocosölfettsäuren wird die Flüssigkeit bei 33° plötzlich klar. Man erwärmt weiter auf 36—37°, nimmt das Reagensglas aus dem Wasserbad heraus, läßt unter öfterem Umrühren mit dem Thermometer an der Luft abkühlen, wobei bei 33° die Trübung wieder auftritt. Man notiert diesen Temperaturgrad als die kritische Löslichkeitstemperatur. Dieselbe beträgt für Fettsäuren von Cocosöl, wie schon erwähnt, 33°, von Erdnußöl 90°, Sesamöl 89°, Nigeröl 85°, Rizinusöl 13,5°, Rapsöl 107°, Leinöl 72°, Olivenöl 93°, Cottonöl 82,5°, Mafuratalg 88°, Palmkernöl 49°, Stearinsäure des Handels 94° und Ölsäure des Handels 98°. Bei Gemischen dieser Fettsäuren entspricht die Differenz in den Löslichkeitstemperaturen den vorhandenen Mengen der einzelnen Fettsäuren. So zeigte z. B. ein Gemisch von 50 % Cocos- und 50 % Erdnußölfettsäuren die kritische Löslichkeitstemperatur von 61,5°. *W. Roth.*

J. Davidsohn: Quantitative Bestimmung von Calciumoxyd, Calciumsulfat und Natriumsulfat in der Seife. (Seifensieder-Ztg. 1906, **33**, 438.) — Bei diesem Verfahren, das sich auf die Unlöslichkeit von Calcium- und

Natriumsulfat im absoluten Alkohol und die Löslichkeit von Chlorcalcium in demselben gründet, werden 4—5 g Seife im Becherglas unter Umrühren mit etwa 400 ccm Wasser gekocht, die Gesamtseife mit verdünnter Salzsäure zersetzt, nochmals unter Umrühren gekocht und dann nach Zusatz einer gewogenen Menge Wachs erwärmt, bis dieses völlig geschmolzen ist. Man untersucht dann den erstarrten Fettkuchen nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser in üblicher Weise, vereinigt das Waschwasser mit der übrigen eventuell noch trüben Lösung, filtriert von etwaigen Füllmitteln ab und füllt auf ein Liter auf; sodann ermittelt man in 200 ccm der Lösung die Gesamt-Schwefelsäure in der Siedehitze als Baryumsulfat, fällt in weiteren 200 ccm das Gesamt-Calcium nach dem Übersättigen mit Ammoniak mit Ammoniumoxalat, filtriert nach etwa 4 Stunden ab, glüht im Platintiegel und wägt als Calciumoxyd. Schließlich dampft man 200 ccm des Filtrats im Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein, versetzt mit etwa 100 ccm absolutem Alkohol, filtriert nach 1-stündigem Stehen, wäscht mit absolutem Alkohol, macht mit Ammoniak das Filtrat alkalisch, fällt mit Ammoniumoxalat, filtriert nach 4 Stunden ab, wäscht mit heißem Wasser, trocknet und glüht Niederschlag samt Filter im Platintiegel und wägt als Calciumoxyd. *W. Roth.*

G. Buchner: Vorläufige Notiz über Insektenwachs. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1263.) — Das fragliche Produkt, über welches Verf. noch ausführlichere Angaben zu bringen gedenkt, stellt homogene gelbe, brüchige Stücke dar, welche sich pulvern lassen und bei Handwärme klebrig und knetbar werden. In warmem Chloroform ist das Produkt vollständig löslich, ebenso in heißem Alkohol. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem dicken Brei. Säurezahl 69,14, Ätherzahl 45,37, Verseifungszahl 114,51, Verhältniszahl 0,65, Jodzahl 84,4, der Schmelzpunkt, der große Intervalle aufweist, liegt bei 64—74° C. Glyceride und Harze sind nicht vorhanden. *A. Hasterlik.*

R. Jürgensen: Über die Extraktion der Oliventrester durch Schwefelkohlenstoff oder durch Tetrachlorkohlenstoff. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1546—1547.)

Patente.

Hermann Kirchner in Sprottau: Verfahren zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraktion fetthaltiger Stoffe. D.R.P. 178185 vom 20. April 1904. (Patentbl. 1907, 28, 347.) — Nach der vorliegenden Erfindung verfährt man zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraktion fetthaltiger Stoffe, wobei die Lösungsmittel nur unmittelbar unter ihren Siedepunkt gekühlt werden, in der Weise, daß die flüssigen Produkte so tief unter den Flüssigkeitsspiegel eines Scheidegefäßes geleitet werden, daß die Flüssigkeitssäule dem größten in dem Kühler vorhandenen Gasdruck das Gleichgewicht hält, zu dem Zwecke, die Kondensate an beliebigen Stellen des Kühlers auch dann ablassen zu können, wenn sie unter dem Gasdruck im Kühler stehen.

Wladislaus Leppert in Wanschau, **Moses Rogovin** in Wien und **Albert Rudling** in Wandsbeck b. Hamburg: Verfahren zum Kochen von trocknenden Ölen für sich allein oder im Gemisch mit Harzen u. dgl. unter Luftabschluß. D.R.P. 181193 vom 18. März 1903. (Patentbl. 1907, 28, 968.) — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß das Kochen der trocknenden Öle unter Anwendung von Vakuum erfolgt. Behufs praktischer Durchführung dieses Verfahrens empfiehlt es sich, das zu verarbeitende Öl vor dem Kochen von vorhandenen schleimigen Substanzen und Eiweißstoffen in beliebiger bekannter Weise zu befreien und es dann in einem luftdicht verschließbaren Gefäß, welches durch ein Abzugsrohr für die sich entwickelnden Dämpfe mit einer Kühlvorrichtung zum Kondensieren der letzteren in Verbindung steht, unter Vakuum zu erhitzen, wobei die Temperatur langsam und stufenweise erhöht werden muß. Dieses Verfahren eignet sich für alle trocknenden Öle, sowohl zur Herstellung von Standölen, Ölfarben, Buch- und Steindruckfirnissen als auch zur Herstellung der verschiedenartigen ölhaltigen Lacke und Firnisse, die aus trocknenden Ölen im Gemisch mit Harzen und sonstigen in der Lackfabrikation verwendbaren Stoffen bereitet werden.

August Wilkening in Hannover: Verfahren zur Herstellung eines Leinölersatzes. D.R.P. 181192 vom 12. September 1905. (Patentbl 1907, 28, 906.) — Zwecks

Herstellung eines Leinölersatzes, der zur Grundierung von mit Ölfarben zu streichenden Wänden bestimmt ist, werden grüne Ölseife, Bernsteinlack, Sikkativ und Wasser etwa im Verhältnis von 25 : 17 : 3 : 5,5 miteinander vermischt und gekocht.

Standard Oil Company in Whiting, V. St. A.: Verfahren zur Herstellung von mittels Oxystearinsäure gehärteten Paraffinkerzen. D.R.P. 174471 vom 6. September 1905. (Patentbl. 1906, 27, 2144.) — Zur Herstellung dieser Kerzen schmilzt man die Oxystearinsäure in Form einer Lösung (in Stearinsäure, Benzoësäure, Cerotinsäure, Palmitinsäure, rohem Talg, Elain u. s. w.) mit dem betreffenden Paraffin zusammen und verarbeitet diese Masse in der üblichen Weise weiter.

Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Delmenhorst b. Bremen: Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse. D.R.P. 166563 vom 1. Dezember 1904. (Patentbl. 1906, 27, 605.) — Eine klare, homogene, flüssige und flüssig bleibende Anstrichmasse wird dadurch erhalten, daß man einerseits Kolophonium mit der maximalen Menge eines geeigneten Metalloxydes, besonders Zinkoxyd, unter eventuellem teilweisen Ersatz des Zinkoxyds durch Magnesia verseift, andererseits ein Neutralwollfett mit einem geringen Gehalt an Magnesiaseife der Wollfettsäuren herstellt und das Gemisch der so gewonnenen Körper in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. schwerem Steinkohlenteeröl, auflöst. *A. Oelker.*

Ätherische Öle.

Edward MacKay Chace: Verfahren zur Bestimmung des Citrals in Citronen-Ölen und -Extrakten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 1472 bis 1476.) — Citronenöl besteht zu 90 % aus d-Limonen, 4—6 % Citral und im übrigen aus anderen Aldehyden und Sauerstoffverbindungen. Wenn auch das Citral optisch inaktiv ist, während Citronenöl eine Drehung von +60° bei 20° aufweist, ist es doch bisher nicht möglich gewesen, ein auf dem optischen Verhalten gegründetes Verfahren zum Nachweise einer Entfernung des Citrals aus Citronenöl zu finden. Zur Bestimmung des Citrals verfährt der Verf. analog wie Medicus bei der Bestimmung des Aldehyds im Weingeist. Als Reagentien dienen: 1. 95 %-iger Alkohol, der durch Stehen über Alkali und Erhitzen am Rückflußkühler mit Metaphenylendiamin (25 g auf 1 l) aldehydfrei gemacht wurde. 2. Fuchsinlösung. 0,5 g Fuchsin werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer 16 g SO_2 enthaltenden Lösung von schwefliger Säure versetzt; man läßt bis zur Entfärbung stehen und füllt zu 1 Liter auf. Diese Lösung muß alle 2—3 Tage frisch hergestellt werden. 3. Normale Citrallösung. 1 g chemisch reines Citral wird in Alkohol (50 Vol.-%) zu einem Liter gelöst. Alle Reagentien und Gefäße werden vor Ausführung der Bestimmung auf 15° gebracht. 2 g Citronenöl oder 20—30 g Citronenextrakt werden in Alkohol bei 15° zu 100 ccm gelöst. Aliquote Mengen dieser Lösung, etwa je 4 ccm, bringt man in die Vergleichsröhren, gibt 20 ccm aldehydfreien Alkohol, dann 20 ccm Fuchsinlösung zu und füllt mit Alkohol zu 50 ccm auf. In gleicher Weise werden Vergleichsröhren mit 4 ccm der Normallösung vorbereitet. Nach dem Mischen läßt man alle Röhren 10 Minuten lang im konstanten Wasserbade bei 15° stehen und vergleicht sie dann entweder direkt oder im Kolorimeter. Bei Anwendung eines Instrumentes, welches die Farbentiefe in Prozenten der Normallösung anzeigt, muß eine Korrektur angebracht werden, da beim Citral die Zunahme der Farbentiefe nicht proportional der vorhandenen Menge ist. Der beim Citronenöl auftretende Farbenton ist nicht genau derselbe wie beim Citral, was wahrscheinlich auf die Gegenwart von Citronellal zurückzuführen ist. Das Verfahren liefert befriedigende Resultate bei Citronenextrakten, wie zahlreiche Versuche des Verf.'s beweisen; hingegen ist dies weniger der Fall bei Citronenölen. Hier betrug der Fehler durchschnittlich 0,2 %, stieg aber bis zu 0,5 %. Von größter Wichtigkeit ist die Einhaltung der Temperatur von 15° für alle Lösungen und Vergleichsröhren während der ganzen Operation; auch müssen die zu untersuchende Probe und die Vergleichslösung in ganz der gleichen Weise behandelt werden. *C. A. Neufeld.*

Roure-Bertrand fils: Beiträge zum Studium der ätherischen Öle. (Wiss. u. ind. Ber. 1906, **3**, 35—40; Chem. Zentralbl. 1906, II, 534—535.) — Absinthöl. Untersucht wurden zwei Öle aus wildem Absinth gleichen Ursprungs (aus den Bergen bei Canssols, Seealpen), von denen das eine (I) 1900, das andere (II) 1905 destilliert worden war; und ein Öl aus bei Grasse gebautem Absinth (III). Es wurde nur das sich aus dem wässerigen Destillat direkt abscheidende Öl berücksichtigt.

	I	II	III
Ester	9,0 %	5,5 %	35,6 %
Gebundener Alkohol	7,0 „	4,3 „	27,9 „
Freier Alkohol . .	71,9 „	76,3 „	12,3 „
Gesamtalkohol . .	78,9 „	80,6 „	40,2 „
Thujon	8,4 „	3,0 „	7,6 „

Diese Öle enthalten also im Gegensatz zu denjenigen aus Amerika und der Umgegend von Paris nur sehr wenig Thujon, dafür aber sehr viel Thujol. — Verbenaöl. Zur Untersuchung gelangte das Öl der bei Grasse gebauten Stauden von Verbena triphylla L. Die Ester und Alkohole wurden nicht in dem Öle selbst, sondern in einer besonderen Probe bestimmt, die durch Schütteln mit einer verdünnten Natriumsulfit- und Natriumhydrokarbonatlösung zuvor vom Citral befreit worden war. I ist das Öl der Blätter, II das der Blütenstände.

	I			II
	Dekantiertes Öl	Extrahiertes Öl	Gesamtöl	Gesamtöl
Ausbeute in % der frischen Pflanze	—	—	0,195	0,132
Spezifische Drehung [α]D	—13°20′	—3°28′	—14°16′	—8°24′
Ester	3,4 %	3,6 %	3,5 %	3,2 %
Gebundener Alkohol	2,7 „	2,8 „	2,8 „	2,5 „
Freier Alkohol	13,6 „	24,2 „	16,5 „	13,8 „
Gesamtalkohol	16,3 „	27,0 „	19,2 „	16,3 „
Citral	32,5 „	43,2 „	35,4 „	29,6 „

Die Wurzel lieferte einschließlich der durch Extraktion des wässerigen Destillates gewonnenen Anteile 0,014 %, der Stengel 0,007 % Öl. — Öl aus Muskatellersalbei. Untersucht wurden zwei mit Wasserdampf destillierte und darauf extrahierte Öle von Salvia sclarea L. aus der Umgegend von Grasse:

	1904	1905
Spezifische Drehung [α]D	—25°54′	—62°30′
Desgl. nach der Verseifung	—0°10′	+7°8′
Dichte bei 15°	0,930	0,906
Verseifungszahl	123,2	73,3
Ester, berechnet als Linalylacetat . . .	43,1 %	25,7 %
Verseifungszahl nach der Acetylierung .	147,7	114,7
Freier Alkohol, berechnet als $C_{10}H_{18}O$ . .	7,6 %	12,4 %
Gesamtalkohol	41,5 „	32,6 „

G. Sonntag.

R. E. Hanson und **E. N. Babcock:** Mitteilungen über einige Coniferenöle (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, **28**, 1198—1201.) — Die Verff. haben eine Anzahl verschiedener Coniferenöle untersucht, von denen die meisten bisher noch nicht beschrieben sind. 1. Öl aus den Nadeln von Picea Mariana, enthält 48,85 % Bornylacetat. Das spezifische Gewicht beträgt 0,9274 bei 19°. Änderung im spezifischen Gewichte für 1° bei frischem Öle 0,0010, bei älterem 0,0014. 2. Öl aus den Nadeln von Tsuga Canadensis (Hemlocktanne), enthält 51,5—52 % Bornylacetat.

Aus den Nadeln und Zweigen wurden 0,4 % eines Öles vom spezifischen Gewichte 0,9238 bei 15° gewonnen. 3. Öl aus den Nadeln von Picea Canadensis. Ausbeute 0,103 %, spezifisches Gewicht 0,9216 bei 15°; enthält nur 25,7 % Ester, als Bornylacetat berechnet. Geruch nach Limonen oder Dipenten. 4. Öl aus den Nadeln von Picea rubens. Auffallend ist das hohe spezifische Gewicht 0,9539 bei 16°, und der hohe Estergehalt; das Öl enthält 66,2 % Bornylacetat und 7,76 % freies Borneol. Das Öl besaß einen angenehmen, stark an Bornylacetat erinnernden Geruch. 5. Öl aus den Nadeln und Zweigen von Larix Americana (amerikanische Lärche). Ausbeute 0,149 %, spezifisches Gewicht bei 15° 0,8816; Estergehalt, als Bornylacetat, 15,1 %, der Rest des Öles besteht zum größten Teil aus Pinen. 6. Öl aus den Zapfen von Picea rubens; Ausbeute 0,38 %, spezifisches Gewicht bei 15° 0,8600. Das Öl war von goldgelber Farbe und von tannenharzartigem Geruch. 7. Öl aus den Zapfen von Picea Canadensis; Ausbeute 0,25 %, spezifisches Gewicht bei 15° 0,899. Farbe gelb, Geruch nach Limonen. 8. Öl aus den Nadeln von Pinus rigida. Ausbeute sehr gering; aus 12 g Nadeln und Zweigen nur 0,2 ccm Öl. Farbe gelb, Geruch stechend. 9. Öl von Pinus resinosa; Ausbeute nur 0,001 %. Farbe braunrot, Geruch sehr stechend und unangenehm. 10. Öl aus Zweigen (ohne Beeren) und Nadeln von Juniperus communis (im Mai destilliert). Ausbeute 0,15—0,18 %; spezifisches Gewicht bei 20° 0,8531. Farbe hellgelb, Geruch charakteristisch nach Wacholder. 11. Öl aus den Nadeln von Juniperus Virginiana. Spezifisches Gewicht 0,900 bei 16°. *C. A. Neufeld.*

G. B. Frankforter: Das Harz und die Terpene der norwegischen Tanne und der Douglas-Fichte. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, **28**, 1467 bis 1472.) — Die norwegische Tanne oder Rottanne, Pinus resinosa, und die Douglas-Fichte, Pseudotsuga taxifolia, sind beide sehr reich an Harz und Terpenen. Diese werden heute noch in primitiver Weise durch das herkömmliche „Anzapfen" der Bäume gewonnen, wobei eine nur ungenügende Ausbeute erzielt wird, während andererseits große Mengen von Holz, die wegen ihres Harzreichtums nicht verwertbar sind, verbrannt werden, oder sonst ungenutzt zugrunde gehen. Um dieser verschwenderischen Wirtschaft zu steuern, hat der Verf. Versuche angestellt, auf welche Weise eine erschöpfende Gewinnung der in Rede stehenden Produkte erzielt werden kann. Dabei galt es zunächst, den Gehalt der Hölzer an Harz und Terpentin festzustellen, dann aber eine rationelle Methode zu deren Gewinnung zu finden. Bei beiden Baumarten bewegt sich der Gehalt an Harz in weiten Grenzen. Bei der Norwegischen Tanne wurden mittels Extraktion mit den üblichen Lösungsmitteln zwischen 6,2 und 42,6 % Harz aus dem Holze erhalten. Dieses Harz zeigte das spezifische Gewicht 0,8137 bei 20°, den Brechungsindex 1,4789, das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = + 4^0$ (bei 20°). Das Harz besteht zu etwa $^1/_5$ seines Gewichtes aus Terpentin, der Rest sind Colophonium und geringe Mengen von Wasser. Beim Stehen an der Luft verliert sich das Terpentin, und nach 1—2 Monaten bleibt eine halbfeste oder feste Masse zurück. Bei der Douglas-Fichte wurden mittels Extraktion zwischen 11,6 und 42,4 % Harz erhalten. Dieses fließt als völlig wasserklare und dünne Flüssigkeit aus den Bäumen heraus; an der Luft ändert es die Farbe und wird allmählich dickflüssiger; es besitzt einen eigenartigen aromatischen Geruch. Das Harz der Douglas-Fichte hatte das spezifische Gewicht 0,9821 bei 20°, den Brechungsindex 1,51745 bei 20° und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 8,82^0$. Bei Gefriertemperatur ist es fest, bei 15° dünnflüssig; sein Terpentingehalt beträgt etwa 22 %. — Die Terpene beider Harzarten zeigen ein verschiedenes Verhalten in bezug auf spezifisches Gewicht, Siedepunkt, Brechungsindex und Drehungsvermögen, je nachdem sie durch trockene Destillation, Wasserdampfdestillation oder Extraktion aus dem Holz gewonnen worden sind. Ihre Zusammensetzung ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. *C. A. Neufeld.*

J. Schindelmeiser: Über d-Phellandren im Öle der Abies sibirica. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 759—760.) — Im Öle der Abies sibirica ist neben den früher gefundenen Terpenverbindungen noch d-Phellandren und Dipenten vorhanden. Die Hauptmasse der Fraktionen 169—172° und 175—182° besteht dabei aus Dipenten.

C. Mai.

F. Rochussen: Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, **19**, 1926—1931 u. 1955—1961.)

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Farben.

Österreich. Böhmen. Erlaß des Statthalters, betr. die Verwendung von Farben und gesundheitsschädlichen Stoffen bei Erzeugung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. Vom 12. Februar 1907. (Österr. Sanitätswesen 1907, **19**, 188; Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amtes 1907, **31**, 797.) — In der Nummer 142 des Reichsgesetzblattes vom Jahre 1906 ist die Verordnung der Ministerien des Innern, des Handels und der Justiz vom 17. Juli 1906[1]) erschienen, welche ausführliche, zumeist neue, bezw. von den bestehenden Normen abweichende Vorschriften über die Verwendung von Farben und gesundheitsschädlichen Stoffen bei Erzeugung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie über den Verkehr mit derart hergestellten Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen enthält.

Diese Ministerialverordnung behandelt in den §§ 1 bis inklusive 5, dann in den §§ 15 und 16 die Verwendung von Farben, von Farbstoffen und Färbemitteln bezw. anderen gesundheitsschädlichen Stoffen bei der Erzeugung der Lebensmittel bezw. beim Verkehr mit denselben und in den §§ 6 bis inklusive 14 die Verwendung von derartigen Stoffen bei der Erzeugung von Gebrauchsgegenständen. In Gemäßheit des § 17 derselben werden durch diese Ministerialverordnung nachfolgende Ministerialverordnungen außer Kraft gesetzt:

1. Die Ministerialverordnung vom 1. Mai 1866, R.G.Bl. No. 54[2]) betr. die Verwendung von Giftfarben und gesundheitsschädlichen Präparaten bei verschiedenen Gebrauchsgegenständen und den Verkauf derselben,

2. jene vom 2. Juni 1877, R.G.Bl. No. 43[3]) und

3. vom 20. November 1877, R.G.Bl. No. 105[4]) betr. die Verwendung von farbigem Papier als Einhüllungsmittel für Genußartikel; ferner

4. jene vom 1. März 1886, R.G.Bl. No. 34[5]), betr. die Verwendung von aus Anilin oder anderen Teerbestandteilen hergestellten Farbstoffen bei Bereitung von Genußartikeln,

5. jene vom 19. September 1895, R.G.Bl. No. 147[6]), betr. die Verwendung gewisser Teerfarben zur Färbung von Zuckerbäckerwaren sowie künstlich gefärbten Likören, und schließlich

6. die Ministerialverordnung vom 22. Jänner 1896, R.G.Bl. No. 22[6a]), betr. die Verwendung giftfreier Teerfarben.

Hiernach behalten von den durch die Ministerialverordnung vom 13. Oktober 1897, R.G.Bl. No. 234[7]), republizierten Vorschriften nur die Ministerialverordnung vom 10. August 1892, R.G.Bl. No. 134[8]), betr. das Verbot der Einfuhr von mit Teerfarbstoffen gefärbten Weinen, dann die vom 25. August 1895, R.G.Bl. No. 136[9]), betr. dasselbe Verbot und endlich vom 30. November 1894, R.G.Bl. No. 221[10]), betr. das Verbot der Einfuhr, der gewerbsmäßigen Erzeugung, des Vertriebes und des Zusatzes der sogen. Verstärkungsessenzen für gebrannte geistige Getränke, auch jetzt noch ihre Wirksamkeit.

Ferner bleiben durch die eingangs bezogene Ministerialverordnung nachstehende Ministerialverordnungen unberührt: Vom 13. Oktober 1897, R.G.Bl. No. 235[11]), betr. die Erzeugung von Eß- und Trinkgeschirren, vom 13. Oktober 1897, R.G.Bl. No. 236[12]), betr. die gewerbsmäßige Sodawassererzeugung, vom 13. Oktober 1897, R.G.Bl. No. 237[13]), samt der Nachtragsverordnung vom 11. Juli 1905, R.G.Bl. No. 112[14]), betr. die gewerbsmäßige Verwendung von Bierdruckapparaten, vom 13. Oktober 1897, R.G.Bl. No. 238[15]), betr. das Verbot der „Einklebebilder", dann vom 13. Oktober 1897, R.G.Bl. No. 239[15]), betr. das Verbot des Verkaufes und der Verwendung des „japanischen Sternanis", ferner vom 2. April 1900, R.G.Bl. No. 69[16]), betr. die Verwendung von Surrogaten statt Hopfens bei der Biererzeugung, sowie vom 2. April 1901,

---

[1]) Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh.-Amtes 1906, **30**, 962. — [2]) Desgl. 1887, **11**, 351. — [3]) Österr. Sanitätswesen 1897, **9**, 405. — [4]) Desgl. S. 405. — [5]) Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amtes 1886, **10**, 348. — [6] und [6a] Desgl. 1896, **20**, 305. — [7]) Desgl. 1897, **21**, 963. — [8]) Desgl. 1892, **16**, 658. — [9]) Desgl. 1896, **20**, 67. — [10]) Desgl. 1895, **19**, 6. — [11]) Desgl. 1897, **21**, 982. — [12]) Desgl. 1897, **21**, 983. — [13]) Desgl. 1897, **21**, 984. — [14]) Desgl. 1905, **19**, 1157. — [15]) Desgl. 1897, **21**, 985. — [16]) Desgl. 1900, **24** 760.

R.G.Bl. No. 36[1]), betr. die Verwendung von ungenießbaren Gegenständen für Eßwaren, und schließlich vom 15. Dezember 1899, R.G.Bl. No. 246[2]), und vom 4. Juni 1902, R.G.Bl. No. 113[3]), betr. die Zulassung von Kupferverbindungen bei der Konservierung von Gemüsen und Früchten.

Bemerkt wird, daß die §§ 1 (Punkt 4) und 2 der obenangeführten Ministerialverordnung vom 13. Oktober 1897, R.G.Bl. No. 235, mit welcher Bestimmungen über die Erzeugung oder Zurichtung von Eß- und Trinkgeschirren, dann Geschirren und Geräten, die zur Aufbewahrung von Lebensmitteln oder zur Verwendung bei denselben bestimmt sind, erlassen werden, durch die Ministerialverordnung vom 29. Juni 1906, R.G.Bl. No. 132[4]) ergänzt wurden.

Durch die Bestimmungen der §§ 6, 7 und 10 des Gesetzes vom 16. Jänner 1896, R.G.Bl. No. 89 ex 1897[5]), betr. den Verkehr mit Lebensmitteln und einigen Gebrauchsgegenständen, bezw. durch die Ministerialverordnung vom 17. Juli 1906 soll jedoch, wie aus dem § 2, Abs. V, des zitierten Lebensmittelgesetzes hervorgeht, das den Gemeinden gemäß § 35 der Gemeindeordnung vorbehaltene Recht, in ihrem Wirkungskreise zum Schutze der Gesundheit oder im Interesse des Marktverkehres lokalpolizeiliche Verbote zu erlassen und die Übertretung derselben mit Strafen zu bedrohen, nicht geschmälert werden, woraus folgt, daß den Gemeinden auch nicht verwehrt werden darf, Verbote oder Einschränkungen im Rahmen der eingangs bezogenen Ministerialverordnung zu erlassen und mit einer der Gemeindeordnung entsprechenden Sanktion zu versehen; vorausgesetzt allerdings, daß derlei polizeiliche Anordnungen nur für den Umfang der betreffenden Gemeinde nach Vorschrift des § 35 der Gemeindeordnung erlassen werden, ferner daß dieselben nicht Gegenstände betreffen, welche bereits durch die auf Grund der §§ 6 und 7 des Lebensmittelgesetzes erlassenen Ministerialverordnungen geregelt sind, und schließlich, daß dieselben eine diesen allgemein gültigen Verordnungen widerstreitende Verfügung nicht enthalten.

Mit Rücksicht auf die besondere Wichtigkeit dieser Ministerialverordnung sehe ich mich veranlaßt, die k. k. Bezirkshauptmannschaft aufzufordern, alle interessierten Kreise, insbesondere die in Betracht kommenden Gewerbetreibenden auf dieselbe behufs strengster Darnachachtung mit dem Beifügen aufmerksam zu machen, daß die Übertretungen dieser Ministerialverordnung nach Maßgabe der Strafbestimmungen des Gesetzes vom 16. Jänner 1896, R.-G.-Bl. No. 89, mit strengem Arreste bis zu einem Jahre, zugleich auch mit Geldstrafen bis 2000 K. geahndet werden und daß nach Umständen auch auf den Verfall der beanstandeten Waren und Geräte sowie auf den Verlust der Gewerbsberechtigung erkannt werden kann. Zugleich wird die k. k. Bezirkshauptmannschaft aufgefordert, den Inhalt der eingangs bezogenen Ministerialverordnung im Amtsblatte oder auf eine andere entsprechende Weise zur allgemeinen Kenntnis zu bringen und die genaue Beobachtung der in derselben enthaltenen Vorschriften und Verbote sorgsam zu überwachen. Insbesondere ist der dortige Amtsarzt anzuweisen, gelegentlich der zwecks Handhabung des Lebensmittelgesetzes vorzunehmenden Revisionen auch den Anordnungen der gegenständlichen Ministerialverordnung seine volle Aufmerksamkeit zuzuwenden, durch häufige Probenentnahme von den betreffenden Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie Einsendung derselben zur technischen Überprüfung sich über die einwandfreie Beschaffenheit dieser Artikel Überzeugung zu verschaffen und im Jahressanitätsberichte über die im Gegenstande gemachten Wahrnehmungen ausführlich zu berichten. *K. v. Buchka.*

[1]) Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh.-Amtes 1901, **25**, 739. — [2]) Desgl. 1900, **24**, 325. — [3]) Desgl. 1902, **26**, 979. — [4]) Desgl. 1906, **30**, 869. — [5]) Desgl. 1897, **21**, 467.

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Berichtigung.

In der auf den Vortrag des Herrn Professor Dr. E. v. Raumer-Erlangen auf der 6. Jahresversammlung in Frankfurt a. M. über die Abänderungsvorschläge des Ausschusses für den Abschnitt „Honig" der Vereinbarungen folgenden Diskussion ist auf Seite 25 Zeile 20 von oben einzufügen: „Honig ist der von der Arbeitsbiene aus den verschiedensten Blüten und lebenden Pflanzenteilen aufgesaugte und in dem Honigmagen der ersteren verarbeitete Saft, der wieder in die Waben (Wachszellen) zum Zwecke der Ernährung der jungen Brut, sowie als Wintervorrat abgeschieden wird. Diese Definition fand Annahme." Die beiden folgenden Zeilen müssen lauten: „Dr. von Raumer kann sich mit den übrigen Zusatzvorschlägen des Herrn Zimmermann betreffs Unterscheidung des Honigs nach seiner Gewinnungsart nicht einverstanden erklären".

Ferner ist auf Seite 64 der Passus Zeile 4—6 von unten durch folgendes zu ersetzen: „Dr. Beckurts zweifelt an der Zuständigkeit des Ausschusses zur Beurteilung der Frage der Neuordnung der Nahrungsmittelchemikerprüfung und empfiehlt, die Zustimmung zu dem betreffenden Beschlusse zu versagen. Er ist der Meinung, daß nur Sachverständige in der Lage seien, ein fachwissenschaftliches Gutachten in der angeregten Frage abzugeben. Als

solche glaube er die in der Sitzung zugegen gewesenen Mitglieder in ihrer Mehrheit nicht anerkennen zu können.

Die Versammlung hat diesen Ausführungen lebhaft zugestimmt und demgemäß die Zustimmung zu dem Beschlusse unter 5. versagt.

Gegen die Punkte 1—4 erhob sich kein Widerspruch."

Der geschäftsführende Ausschuß. I. A.: C. Mai.

Literatur.

Dr. J. König, Geh. Reg.-Rat, Universitäts-Professor und Vorsteher der Versuchsstation Münster i. W. und **Dr. A. Juckenack**, Professor, Vorsteher der staatlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt in Berlin: Die Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen, die im Deutschen Reiche bei der Durchführung des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 und seiner Ergänzungsgesetze von den Verwaltungsbehörden regelmäßig in Anspruch genommen werden. Statistische Erhebungen im Auftrage der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker unter Mitwirkung von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. H. Beckurts-Braunschweig, Direktor Dr. A. Beythien-Dresden, Direktor Dr. A. Bujard-Stuttgart, Prof. Dr. K. Farnsteiner-Hamburg, Prof. Dr. J. Mayrhofer-Mainz, Prof. G. Rupp-Karlsruhe und Direktor Prof. Dr. R. Sendtner-München bearbeitet. Berlin 1907. Verlag von Julius Springer. Preis 6 M. — Die Mitglieder der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker können die Schrift zu einem Vorzugspreise von 4,50 M portofrei beziehen, wenn sie ihre Bestellung unter Einsendung obigen Betrages an den Geschäftsführer der Vereinigung, Herrn Dr. C. Mai-München 10, Theresienhöhe 11 I, bis zum 1. Dezember d. J. richten.

Emil Fischer: Untersuchungen der Puringruppe (1882—1906). Gr. 8°, VIII und 608 Seiten. Berlin 1907. Verlag von Julius Springer. Preis 15 M.; geb. 16,50 M. — Im vergangenen Jahre hat Emil Fischer seine meisterhaften Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine (1899—1906), die in verschiedenen Zeitschriften zerstreut sind, im Zusammenhange, chronologisch geordnet, in einem besonderen Sammelwerk herausgegeben und damit vielen Dank und Erfolg geerntet. Aus dem Grunde hat er jetzt auch seine nicht minder bedeutungsvollen Experimentalarbeiten über die Gruppe der Purine (Harnsäure, Xanthin, Sarkin, Karnin, Adenin, Guanin, Coffein, Theobromin und Theophyllin) auf gleiche Weise nach den Original-Abhandlungen zusammengestellt und in einem besonderen Sammelwerk erscheinen lassen. In einer Einleitung gibt er zunächst eine Übersicht über die früheren Untersuchungen betreffend die Konstitution und Synthese dieser Verbindungen und geht dann zu seinen eigenen Untersuchungen über, bei denen er von der zuerst von Medicus aufgestellten Konstitutionsformel der Harnsäure ausgeht und die genannten Körper sämtlich von dem der Harnsäure zugrunde gelegten Kern, dem Purinkern, ableitet. Von dieser Annahme ausgehend, konnten nicht nur die Eigenschaften der einzelnen Glieder dieser Gruppe klar gelegt, sondern auch die künstliche Darstellung z. B. von Heteroxanthin, Sarkin, Paraxanthin und Theophyllin gezeigt werden. Besonders wichtig in letzter Hinsicht ist die künstliche Darstellung von Coffein und Theobromin aus Harnsäure, welche die Firma C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim sogar technisch auszubeuten anstrebt bezw. schon erreicht hat. Für die Biologie sind aber diese experimentellen Arbeiten Emil Fischer's, wonach Harnsäure und Xanthinkörper Abkömmlinge der gleichen Grundform sind, insofern besonders wichtig, als dadurch die neue Lehre von der Bildung der Harnsäure aus den Nukleinen bezw. den darin enthaltenen Purinkörpern eine neue Stütze erhält. Das Sammelwerk beweist daher aufs neue, zu welchen wichtigen Ergebnissen chemische experimentelle Arbeiten führen können, wenn sie in der Hand eines Meisters der experimentellen Chemie, wie Emil Fischer es ist, mit tiefer Einsicht und unermüdlichem Eifer gründlich und systematisch durchgeführt werden. Es ist aber auch eine Glanzerscheinung der Chemie als Wissenschaft. Lehrer wie Schüler der Chemie müssen daher dem berühmten Forscher auch für dieses Werk zu gleich hohem Dank verpflichtet sein. *J. König.*

Dr. Th. Dietrich, Geh. Regierungsrat, Professor in Hannover: Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agrikulturchemie. Herausgegeben unter Mitwirkung von Dr. G. Bleuel, L. Frank, Dr. F. Honcamp, Prof. Dr. A. Köhler, Dr. F. Mach, Prof. Dr. J. Mayrhofer, M. P. Neumann, A. Stift und Prof. Dr. H. Will. Dritte Folge. 9. Band 1906; der ganzen Reihe 49. Jahrgang. Gr. 8°, XXXVIII und 626 Seiten. Berlin 1907. Paul Parey. Preis 26 M. — Mit bekannter Pünktlichkeit ist der Bericht über das Jahr 1906 erschienen, über dessen Vorzüge es keiner Worte des Lobes bedarf. *B.*

Schluß der Redaktion am 3. November 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 11. 1. Dezember 1907. 14. Band.

Über Camembert-Käse.

Von

P. Buttenberg und **F. Guth.**

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Bei der Beurteilung von Käse als Nahrungs- und Genußmittel spielt der Gehalt an Fett eine große Rolle. Mit dem Fettgehalte steigt der Nährwert und die Feinheit des Geschmackes, sodaß der fettreichere Käse nicht nur der nahrhaftere, sondern im allgemeinen auch der wohlschmeckendere ist. Nicht ohne Einfluß auf den Wohlgeschmack und die Güte ist außerdem der Reifezustand des Käses. Der Fettgehalt ist abhängig vom Fettreichtum der verkästen Milch. Gewinnbringender ist es naturgemäß an Stelle des fettreichen einen fettarmen Käse herzustellen und zu vertreiben.

Beanstandungen von Käse wegen ungenügenden Fettgehaltes sind in letzter Zeit hier wiederholt vorgekommen. So trafen wir Magerkäse an, der als Berliner Fettkäse und in mehreren Fällen als Tilsiter fetter bezw. vollfetter Käse bezeichnet, vertrieben worden war. Es sei nebenbei bemerkt, daß die letztgenannte Käseart (Tilsiter) von wenig rühmlich bekannten galizischen Butterhändlern stammte, die gleichzeitig hochgradig ranzige Butter [1]) nach Hamburg geliefert hatten.

Zu denjenigen Weichkäsesorten, die früher bei uns in Deutschland mehr als Leckerbissen an der Tafel angetroffen wurden, jetzt aber z. B. hier am Orte einen gangbaren Handelsartikel in jeder kleinen Fettwarenhandlung bilden, gehört der Camembert-Käse. Der erhöhte Verbrauch an feinen Käsesorten steht ohne Zweifel in gewissem Zusammenhange mit der Verteuerung der Fleischwaren: „Das Publikum sieht sich nach Ersatz des teuer gewordenen Aufschnittes um und greift zunächst nach dem im Norden bisher wenig beliebten Käse [2]).“ Wir hatten besondere Veranlassung, uns mit der Frage, welche Anforderungen an den Fettgehalt von Camembert zu stellen sind, zu befassen. Einige Bemerkungen über die Einteilung von Käse nach dem Gehalte an Fett, über die Kontrolle des letzteren im Handel und über die Beschaffenheit der verkästen Milch, sollen vorausgeschickt werden.

An der Hand des Fettgehaltes teilt man die Käse in Magerkäse, halbfette, fette, vollfette und überfette bezw. Rahm-Käse ein. Den Gehalt an Fett drückt man zahlenmäßig in verschiedener Form aus. Fr. J. Herz [3]) gibt das Fett als Bruchteil der Trockensubstanz und auch als Verhältnis von Fett zur fettfreien Trockensubstanz an;

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 1907, 13, 774.

[2]) Vergl. Otto, Bericht der Molkerei Stolp i. P. 1905, S. 9.

[3]) Mitteil. d. milchwirtsch. Vereins Allgäu 1896, 7, 24.

die letztere Ausdrucksweise haben die „Vereinbarungen" bei der Beurteilung von Käse aufgenommen. Praktischer erscheint es, das Fett als Prozentgehalt der Trockensubstanz in den Analysen anzugeben. Die Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft [1]) ordnet bei ihren Ausstellungen die Käse nach dem Fettgehalte in Gruppen, deren Abgrenzung aus der später folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist. In letzterer Form wird jetzt im Algäu auf Anraten von Fr. J. Herz [2]) der Handel mit Weichkäse auf Grundlage des Fettgehaltes geregelt. Man sucht dort die Verhältnisse im Käsehandel dadurch zu bessern, daß der Fabrikant für den Gehalt an Fett eine gewisse Gewähr leistet und den Fettgehalt durch Aufdruck bezw. Art der äußeren Packung — bei mindestens 30 Graden der Herz'schen Käsewage [3]) zeigt die Umhüllung braune, bei mindestens 35 Graden rote und bei mindestens 40 Graden blaue Farbe — kenntlich macht [4]). In der nachfolgenden Tabelle sind die verschiedenen Ausdrucksweisen zusammengestellt:

Einteilung der Käse nach dem Fettgehalte.

Bezeichnung der Käse	Fett als Bruchteil der Trockensubstanz	Vereinbarungen		Fettgehalt der Trockensubstanz (Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft) %
		Auf 1 Teil Fett entfallen fettfreie Trockensubstanz	berechnet als Fettgehalt der Trockensubstanz %	
Überfetter oder Rahmkäse .	über 3/5	unter 0,67	über 59,9	—
Vollfetter Käse	4/9—3/5	0,67—1,25	44,4—59,9	über 45,0
Fetter Käse	1/3—4/9	1,25—2,0	33,3—44,4	35,0—45,0
Halbfetter Käse	1/4—1/3	2,0—3,0	25,0—33,3	25,0—35,0
Mager-Käse	unter 1/4	über 3,0	unter 25,0	unter 25,0

Aus der Umrechnung der in den „Vereinbarungen" aufgenommenen Verhältniszahlen ergibt sich, daß man — ohne die Grenzen nennenswert zu verschieben — sich der Einteilungsart der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft anschließen kann. Für überfette bezw. Rahm-Käse muß dann ein Fettgehalt der Trockensubstanz von über 60% eingefügt werden. Bei der Neubearbeitung des Abschnittes Käse in den „Vereinbarungen" dürfte die besprochene Abänderung zu empfehlen sein.

Die zuvor genannte Herz'sche Käsewage [5]), eine Senkwage ähnlich der Milchspindel, ermöglicht dem Händler mit einer für den Verkehr genügenden Genauigkeit, aus dem spezifischen Gewichte des Käses den Fettgehalt der Trockensubstanz zu ermitteln. Man bringt Stückchen des zu untersuchenden Käses in einer Salzlösung, die nach Bedarf durch Kochsalz- oder Wasserzusatz eingestellt wird, zum Schwimmen und prüft sodann mit Hilfe des Instrumentes die Dichte der betreffenden Lösung. Die an der Käsewage angebrachte Einteilung gibt nicht das spezifische Gewicht selbst an sondern die „Käsegrade", d. h. die dem spezifischen Gewichte annähernd entsprechenden Werte für den Fettgehalt des wasserfreien Käses.

[1]) Deutsche landwirtsch. Presse 1896, 23, 869.

[2]) Molkerei-Ztg. Hildesheim 1904, 18, 1151.

[3]) Daselbst 1906, 20, 374. Unsere eigenen Untersuchungen betr. die Übereinstimmung der Käsewageangaben mit dem auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten Fettgehalte sind z. Z. noch nicht abgeschlossen.

[4]) Daselbst 1906, 20, 667.

[5]) Bezugsquelle: Milchwirtschaftliche Untersuchungsanstalt Memmingen (Algäu).

Aus dem Fettgehalte eines Weichkäses läßt sich nicht ohne weiteres der Fettgehalt der zur Herstellung des Käses verwendeten Milch (Kesselmilch) berechnen. Die milchwirtschaftliche Untersuchungsanstalt in Memmingen hat auf Grund von Betriebskontrollen eine Tabelle [1]) aufgestellt, welche dem Käser ermöglichen soll, einigermaßen zutreffend aus dem Fettgehalte der zu verkäsenden Milch einen Schluß auf den Fettgehalt des zu erwartenden Käses zu ziehen. Voraussetzung ist dabei, daß eine Milch mit einem mittleren Gehalte an fettfreier Trockensubstanz unter normalen Verhältnissen verkäst wird. Da diese Tabelle umgekehrt gestattet, aus der Analyse des Käses den Fettgehalt der verkästen Milch — naturgemäß auch nur einigermaßen zutreffend — anzugeben, so mögen die betreffenden Zahlen hier folgen:

Wenn Fettgehalt der Kesselmilch %	so Fettgehalt der Trockensubstanz des Käses %	Wenn Fettgehalt der Kesselmilch %	so Fettgehalt der Trockensubstanz des Käses %	Wenn Fettgehalt der Kesselmilch %	so Fettgehalt der Trockensubstanz des Käses %
0,7	17,0	1,5	31,0	2,3	42,0
0,8	20,0	1,6	33,0	2,4	43,0
0,9	22,0	1,7	34,5	2,5	44,0
1,0	23,5	1,8	36,0	2,6	44,5
1,1	25,0	1,9	37,5	2,7	45,0
1,2	26,5	2,0	39,0	2,8	46,0
1,3	28,0	2,1	40,0	2,9	47,0
1,4	29,5	2,2	41,0	3,0	48,0

Demnach würde z. B. erforderlich sein, um einen „fetten" Käse zu erhalten, entweder eine Vollmilch von 2,7 % Fett oder mindestens ein Gemisch von zwei Teilen der letzteren mit einem Teile Magermilch zu verarbeiten.

Unter der Bezeichnung „Extra feiner Deutscher Camembert" („Französische Fabrikation") war mehrmals zum Preise von 0,25 bezw. 0,30 M. für die kleine Schachtel eine Käsemarke angetroffen, die nur 8,48 bezw. 8,23 und 8,65 % Fett (siehe No. 1 der späteren Tabelle) enthielt. Zur Herstellung dieses Käses wird eine Milch von 0,7—0,8 % Fett, d. h. ein Gemisch von etwa einem Teile Vollmilch und drei Teilen Magermilch, genommen sein. Unter der obigen Aufmachung vertrieben, ist der vorliegende „Magerkäse" von uns auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes beanstandet worden. Der hiesige gewerbliche Sachverständige (Fettwarenhändler) hat sich im gleichen Sinne ausgesprochen. Das betreffende Verfahren endete bei einem auswärtigen Schöffengerichte — der Sachverständige unseres Institutes war dazu weder geladen noch kommissarisch gehört worden — mit Freisprechung. Nach Abschluß des Verfahrens haben wir Gelegenheit gehabt, die in den betreffenden Akten niedergelegten Gutachten und an den angeklagten Fabrikanten gerichteten brieflichen Äußerungen darüber, was der Konsument unter Camembert erwarten kann, kennen zu lernen. Die sich zum Teil widersprechenden Angaben der befragten milchwirtschaftlichen Versuchsstationen, Käsefabrikanten und Händler hier im Auszuge zu bringen, davon muß abgesehen werden. Derjenige Teil der Gutachter, welcher sich nicht unserem Standpunkte angeschlossen hat, beschäftigt sich fast durchweg mit der Frage, ob es zulässig ist, Camembert aus einem Gemisch von Vollmilch und Magermilch zu bereiten, ohne dabei sich darüber

[1]) Mitteil. d. Milchwirtsch. Vereins Algäu 1905, 231; Molkerei-Ztg. Hildesheim 1905, 19, 1244—1245.

auszusprechen, ob ein gewöhnlicher Magerkäse als „Extra feiner Deutscher Camembert („Französische Fabrikation") vertrieben werden darf. Es mögen daher einige Angaben der Literatur und unsere eigenen Untersuchungen folgen. Veröffentlicht finden wir nachstehende Camembert-Analysen:

Camembert-Analysen aus der Literatur.

No.	Art des Käses	Autor	Wasser %	Fettfreie Trokkensubstanz %	Fett %	Fettgehalt der Trokkensubstanz %	Verhältnis von Fett zur fettfreien Trockensubstanz %
1	Fette Käse	W. Chattaway, T. H. Plarmain und C. G. Moore[1]	43,40	34,00	22,60	39,90	1 : 1,50
2	Fette Käse	Arnold[2]	50,41	29,04	20,55	41,44	1 : 1,41
3	Fette Käse	Wie No. 1	47,90	30,20	21,90	42,00	1 : 1,38
4	Fette Käse	A. Payen[3]	51,90	27,10	21,00	43,66	1 : 1,29
5	Vollfette Käse	Lindet, Ammann u. Brugière[4]	53,80	24,20	22,00	47,62	1 : 1,10
6	Vollfette Käse	Antonin Rolet[5]	52,98	23,31	23,71	50,42	1 : 0,98
7	Vollfette Käse	E. Duclaux[6]	45,24	24,45	30,31	55,35	1 : 0,81

Nach B. Martiny[7]) ist Camembert-Käse ein nach dem Dorfe Camembert bei Vimoutiers im Orne-Departement benannter scheibenförmiger fetter Weichkäse von gewöhnlich 8—10 cm Durchmesser und 2—3 cm Höhe. J. Klein[8]) schreibt: „Alle Anläufe, welche z. B. seit etwa drei Jahrzehnten unternommen worden sind, um die Fabrikation der so beliebten feinen französischen Weichkäse auch in Deutschland einzuführen und heimisch zu machen, haben zunächst nicht den erhofften Erfolg gehabt infolge der Kurzsichtigkeit unserer Käsereipraktiker, welche glauben, daß sie einen feinschmeckenden Brie- oder Camembert-Käse, zu dessen Herstellung in Frankreich Vollmilch verwendet wird, auch aus halb- und sogar aus ganz entrahmter Milch gewinnen können." Daß Camembert von G. Lebbin und G. Baum[9]) sogar zu den Rahmkäsen gezählt wird, mag nicht unerwähnt bleiben; uns war es jedenfalls nicht möglich, einen Käse mit derartig hohem Fettgehalte weder in der Literatur noch im Handel zu finden. Der nachfolgenden Zusammenstellung (S. 681) der von uns untersuchten Camembert-Marken sind die im Kleinhandel bezahlten Preise und das Gewicht der Käse — bezogen auf die in Stanniol eingehüllte Käsemasse ohne Holzschachtel — beigefügt. Zu bemerken ist, daß das Stanniol in allen Fällen im Reichsgesetz vom 25. Juni 1887 aufgestellten Forderungen entsprechend hergestellt war.

[1]) Analyst 1894, **19**, 145—147; Chem. Zentrbl. 1894, II, 387.

[2]) Milch-Ztg. 1879 **18**, 501.

[3]) Journ. de Pharm. **16**, 279 und Bull. Soc. Chim. [2] **3**, 232.

[4]) Rev. Générale du Lait 1906, **5**, 416—418.

[5]) La Laiterie **13**, 51—52; Molkerei-Ztg. Berlin 1903, **18**, 196.

[6]) Le Lait, Paris 1894, 300.

[7]) B. Martiny, Wörterbuch der Milchwirtschaft aller Länder. Leipzig 1907. M. Heinsius' Nachf.

[8]) J. Klein, Erfolgreiche Milchwirtschaft. Berlin 1902. P. Parey.

[9]) G. Lebbin und G. Baum, Handbuch des Nahrungsmittelrechts S. 252. Berlin 1907. J. Guttentag.

No.	Art des Käses	Handelsmarke	Gewicht des Käses g	Verkaufspreis M.	Preis für 1 kg Käse M.	Wasser %	Fettfreie Trockensubstanz %	Fett %	Fettgehalt der Trockensubstanz %	Verhältnis von Fett zur fettfreien Trockensubstanz
1	Mager-Käse	Extra feiner deutscher Camembert[1]) (Französische Fabrikation)	127	0,25	1,97	56,36	35,16	8,48	19,4	1 : 4,15
2	Mager-Käse	Deutscher Camembert	170	0,30	1,76	61,58	29,29	9,13	23,8	1 : 3,21
3	Halbfetter Käse	Baby Camembert (Herkunft I)	143	0,25	1,75	47,22	39,56	13,22	25,0	1 : 2,99
4	Halbfetter Käse	„ „ (Herkunft II)	140	0,25	1,79	55,15	33,24	11,61	25,9	1 : 2,87
5	Halbfetter Käse	„ „ (Herkunft III)	159	0,25	1,57	52,01	35,42	12,57	26,2	1 : 2,82
6	Halbfetter Käse	Lauterbacher kleiner Camembert	160	0,30	1,88	50,44	33,32	16,24	32,8	1 : 2,05
7	Halbfetter Käse	Petit Camembert, echt mit Baby	141	0,25	1,77	54,75	30,06	15,19	33,6	1 : 1,98
8	Fetter Käse	Fromage de Camembert, Feinste Qualität	142	0,30	2,11	58,50	26,47	15,03	36,2	1 : 1,76
9	Fetter Käse	Gourmand Camembert	124	0,30	2,42	41,36	36,79	21,85	37,3	1 : 1,69
10	Fetter Käse	Fromage de Camembert	159	0,30	1,89	56,64	27,23	16,13	37,2	1 : 1,69
11	Fetter Käse	Lauterbacher kleiner Camembert mit Baby	—	0,30	—	52,70	29,28	18,02	38,1	1 : 1,62
12	Fetter Käse	Camembert demi Lunaire	144	0,35	2,43	57,15	25,26	17,59	41,1	1 : 1,43
13	Fetter Käse	Petit Camembert (G. U.)	115	0,25	2,17	53,11	27,57	19,32	41,2	1 : 1,43
14	Vollfetter Käse	Camembert Vrai Lisieux	410	1,10	2,68	52,47	25,17	22,36	47,0	1 : 1,13
15	Vollfetter Käse	Camembert le roi des Fromages	103	0,25	2,43	57,15	22,53	20,32	47,4	1 : 1,11
16	Vollfetter Käse	Prinz'scher Camembert (Marke: Prinzen Kleinod)	161	0,30	1,86	49,58	25,45	24,97	49,5	1 : 1,02
17	Vollfetter Käse	Camembert le Laurier	163	0,35	2,15	57,35	21,48	21,17	49,6	1 : 1,01
18	Vollfetter Käse	Camembert La Marguerite	163	0,35	2,15	55,33	22,42	22,25	49,8	1 : 1,01
19	Vollfetter Käse	Baby Camembert, garantiert Vollmilch	124	0,25	2,02	53,50	23,26	23,24	50,0	1 : 1,00
20	Vollfetter Käse	Camembert du Calvados, Le Pierrot Gosse	192	0,50	2,60	37,67	30,73	31,60	50,7	1 : 0,97
21	Vollfetter Käse	Bébé Camembert	—	0,25	—	45,60	26,30	28,10	51,7	1 : 0,93
22	Vollfetter Käse	Camembert Double Crême Fromageries de Jort[2]) (Corneville)	170	0,50	2,94	38,65	28,33	33,02	53,8	1 : 0,86

[1]) Zwei weitere Proben derselben Marke enthielten 8,23 bezw. 8,65 % Fett.

[2]) Eine weitere Probe derselben Marke enthielt 30,48 % Fett bei einem Fettgehalte der Trockensubstanz von 53,6 %.

Aus unseren Darlegungen ist folgendes zu ersehen:

Die Camembert-Käse des Handels sind zumeist fette und vollfette Käse; nur selten trifft man halbfette und Magerkäse an, die jedoch im Kleinhandel zu ähnlichen oder nicht wesentlich billigeren Preisen wie die fette und vollfette Ware verabfolgt werden. Camembert, der nicht mindestens ein fetter Käse ist, sollte nur unter ausreichender Kenntlichmachung seiner minderwertigen Beschaffenheit in den Handel gebracht werden. Jedenfalls kann und muß man verlangen, daß ein „Extra feiner Deutscher Cammembert (Französische Fabrikation)“ kein Magerkäse ist. Die zuvor schon berührten Bestrebungen des milchwirtschaftlichen Vereins im Algäu, den Handel mit Käse in bessere Bahnen zu lenken, verdienen auch im Interesse der Konsumenten die volle Unterstützung der die Nahrungsmittelkontrolle ausübenden Behörden.

Über ein neues Verfahren zur schnellen Bestimmung der Trockensubstanz im Weizenkleber.

Von

W. Bremer.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma T. Bienert, Hofmühle zu Dresden-Plauen.

Anschließend an meine Mitteilung über den Gehalt des Weizenmehles an wasserlöslichem Stickstoff mit Beziehung auf die Backfähigkeit der Mehle[1]) möchte ich nachstehend ein Verfahren mitteilen, nach welchem ich die Trockensubstanz im Weizenkleber schnell und sicher zu bestimmen vermochte. Während über die Bestandteile des Klebers an alkohollöslichen Proteinstoffen eine große Anzahl von Arbeiten veröffentlicht sind, fand ich in der Literatur keine Angabe über ein Verfahren, welches eine schnelle Austrocknung des Klebers gestattet, und dennoch hätten die Arbeiten über die Proteinstoffe des Weizenklebers damit beginnen sollen, zunächst die Trockensubstanz ohne allzu großen Zeitverlust mit genügender Sicherheit zu bestimmen. Die meisten Arbeiten übergehen die Schwierigkeit der Kleberaustrocknung vollständig. Nur Kosutany[2]) gibt in seiner ausführlichen Arbeit über „Weizen und Weizenmehl“ an, daß eine 18—20-stündige Aufbewahrung erst im Wasser- und dann im Lufttrockenschranke nötig sei, um alles Wasser auszutreiben. Vor der eigentlichen Austrocknung im Trockenschranke mußte der Kleber noch 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen bleiben, um lufttrocken zu werden. Im ganzen waren demnach für die Wasserverdunstung aus dem Kleber 36—38 Stunden erforderlich. Dieses Stehenlassen des Klebers bei Zimmertemperatur ist nicht ganz unbedenklich, denn nicht selten tritt der Fall ein, daß die ganze Klebermasse breit fließt, und eine derartig klebrige Beschaffenheit annimmt, daß ein verlustloses Arbeiten mit der Masse ausgeschlossen ist. Der Kleber führt seinen Namen nicht mit Unrecht, denn ist er einmal zähflüssig geworden, so bleibt er bei der geringsten Berührung fadenziehend an der Hand kleben.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 69—74.

[2]) Journal f. Landwirtschaft 1903, **51**, 145.

Da der Kleber die Hauptmenge der Proteinkörper des Weizens darstellt, und da die proteinreichen Weizen den proteinärmeren bis auf wenige Ausnahmen mit vollem Recht vorgezogen werden, so glaubte ich, daß die schnelle Bestimmung der Klebertrockensubstanz für die Untersuchung der Weizen und Weizenmehle nicht ohne Bedeutung bleiben werde. Das Verlangen, die Menge des Trockenklebers genau kennen zu lernen, ist vielfach laut geworden, und in neuester Zeit ist diesem Wunsche von Buchwald[1]) offen Ausdruck gegeben. In einem Vortrage sagt Buchwald: „Der wichtigste Bestandteil der Mehle ist neben der Stärke der sogenannte Kleber". Weiter heißt es in demselben Vortrage: „Für wissenschaftliche Zwecke ist erforderlich, stets den feuchten Kleber in richtiger Weise zu trocknen und so den Gehalt der Mehle an Trockenkleber zu bestimmen".

Die große Widerstandsfähigkeit des Klebers, die letzten Reste Wasser beim Trocknen abzugeben, beruht auf seiner Eigentümlichkeit, nach der Einbringung in den Trockenschrank sich mit einer hornharten Haut zu umgeben, die dem Wasser des inneren Teiles den Austritt versperrt. Es kann aus diesem Grunde der Fall eintreten, daß die Unterseite eines trocknenden Kleberstückes noch vollkommen feucht ist, während sich die Oberseite durchaus trocken anfühlt. Kosutány legt aus diesem Grunde die Kleberstücke während der Aufbewahrung bei Zimmertemperatur um, sodaß die Unterseite nach oben kommt. Ein solches Umlegen ist nach meiner Erfahrung auch während der Trocknung bei höherer Temperatur erforderlich und es bildet keineswegs eine Annehmlichkeit, denn die Umlegung bedeutet eine Unterbrechung des Trockenprozesses, da sie sich nicht ohne Herausnahme aus dem Trockenschranke ausführen läßt. Das feste Zusammenballen des Weizenklebers und die hierdurch sehr erschwerte Austrocknung ist nach einer Mitteilung Maurizio's[2]) schon bald nach der Entdeckung des Klebers als großer Übelstand empfunden worden, denn bereits Parmentier, ein als Schriftsteller sehr bekannter französischer Militärapotheker, soll im Jahre 1773 ein Auskochen des Klebers zur Beschleunigung des Austrocknens empfohlen haben.

Durch Einbringung in kochendes Wasser wird der Kleber porös, und infolge der größeren Oberfläche kann das anhaftende Wasser etwas schneller verdunsten. Durch die gütige Vermittlung der Königlichen Bibliotheken zu Dresden und Berlin konnte ich die nachfolgenden Schriften Parmentier's nach diesem Klebertrocknungsverfahren nach vorheriger Auskochung durchsuchen.

1. Recherches sur les Végétaux nourrissans qui dans les temps de disette peuvent remplacer les alimens ordinaires. Paris 1771.
2. Expériences et Réflexions relatives à l'Analyse du Bled et des Farines. Paris 1776.
3. Traité théorique et pratique sur la Culture des Grains Vol. I. u. II. Paris 1802.

Die übrigen Werke Parmentier's habe ich trotz mehrfacher Bemühungen nicht erhalten können.

In seiner Schrift „Recherches sur les Végétaux" spricht Parmentier vielfach vom Weizenkleber, matière glutineuse, und er weist darauf hin, daß der Kleber mit Unrecht als der Hauptbestandteil des Weizenmehles angesehen werde, da er im frischen Zustande noch zu $^2/_3$ aus Wasser bestehe. Die betreffende Stelle des Buches lautet: „j'ai donc exposé aussi-tôt à une très douce évaporation la matière glutineuse divisée

[1]) Ergebnisse aus den Arbeiten der Versuchsanstalt des Verbandes deutscher Müller. — Nachrichten aus dem Klub der Landwirte 1906, No. 498, S. 4591.

[2]) Maurizio, Getreide, Mehl und Brot. Berlin 1903. Paul Parey. S. 183.

par petites masses jusqu'à ce quelle fût assez sèche pour être mise en poudre, en cet état elle avait éprouvée un dechet de deux tiers, d'où il est résulté quelle formait à peine le huitième de la farine". An einer anderen Stelle (S. 62—63) desselben Buches begründet Parmentier die Notwendigkeit, den Kleber nur im trocknen Zustande zu wägen mit folgenden Worten: Tant que l'on s'est obstiné à ne considérer la matière glutineuse, que sous la forme molle, tenace et élastique, telle enfin qu'elle existe au moment où on vient de l'extraire de la farine suivant le procédé connu, on s'est fait illusion sur la quantité que le blé en renfermait réellement, parce qu'on a toujours compté pour matière glutineuse toute l'eau dont elle était surchargée". Auch heute noch wird vielfach Wasser für Kleber angesehen, wenn letzterer gar nicht oder nur unvollkommen ausgetrocknet ist.

Das Buch „Expériences et Réflexions" ist eine Streitschrift gegen einen Herrn M. Sage, dem nicht viel Schmeichelhaftes nachgesagt wird. Ein Pfund gut backfähiges Weizenmehl soll nach einer Stelle dieses Buches 5 Unzen weichen und elastischen Kleber enthalten, welcher einen Trockenrückstand von 2 Unzen hinterläßt. Über die Art, wie die Trocknung auszuführen ist, finden sich keinerlei Angaben. Das zweibändige Werk „Traité théorique et pratique sur la Culture des Grains" endlich enthält viele Vorschläge über Anbau und Verwertung der landwirtschaftlichen Nutzpflanzen, aber keine Angaben zur schnellen Bestimmung der Klebertrockensubstanz.

Um die Wirkung vorheriger Auskochung von Weizenkleber zur schnelleren Bestimmung der Klebertrockensubstanz kennen zu lernen, habe ich einige Versuche ausgeführt, jedoch konnte ich leider nicht nach Parmentier's eigenen Angaben verfahren.

Von einem kleberreichen Mehle wurden 10 Proben von je 10 g mit 6 ccm Brunnenwasser eingeteigt; nach $^1/_2$-stündigem Liegen im bedeckten Porzellanschälchen wurde der Teig mit Brunnenwasser ausgewaschen und der Kleber gewogen. Da frischer Kleber, auch wenn er handtrocken ist, immer noch Wasser enthält, welches nach einigem Lagern freiwillig austritt, so blieben die Proben $1^3/_4$ Stunden lang stehen. Nach Entfernung des inzwischen ausgetretenen Wassers wurde der Kleber wiederum gewogen, wobei sich folgende Gewichtsunterschiede bei den Wägungen ergaben:

Gewicht des Klebers	a		b		c		d		e	
a) nach dem Auswaschen, oberflächlich abgetrocknet	5,00	5,00	5,20	5,00	5,10	5,20	5,20	5,20	5,20	5,10 g
b) nach Entfernung des ausgetretenen Wassers . .	4,67	4,64	4,78	4,72	4,75	4,73	4,87	4,87	4,78	4,89 „
also nachträgliche Abnahme	0,33	0,36	0,42	0,28	0,35	0,47	0,33	0,33	0,42	0,21 g

Die Menge des beim Liegen freiwillig austretenden Wassers ist demnach keine geringe, denn sie liegt zwischen 4,2 und 8,4 % des ursprünglichen Klebergewichtes. Je nachdem der Kleber nach dem Abtrocknen mit der Hand noch kürzere oder längere Zeit liegen bleibt, müssen daher die Angaben verschieden ausfallen, sodaß ein Vergleich der Mehle nach ihrem Gehalt an nassem Kleber kaum einen Wert hat, und die Unhaltbarkeit der Bewertung der Mehle nach ihrem Gehalt an nassem Kleber, wie sie noch häufig geschieht, leuchtet ohne weiteres ein.

Die Kleberproben wurden nunmehr auf einem Sieb in siedendes Wasser getaucht und verschieden lange darin belassen, und zwar blieben die Proben a 1 Minute, die Proben b 2 Minuten, die Proben c 3 Minuten, die Proben d 5 Minuten und die Proben e 10 Minuten im siedenden Wasser.

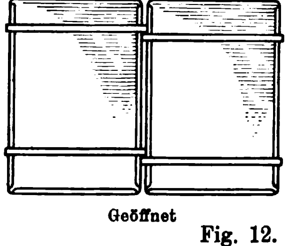
Die Trocknung der gekochten Kleberproben erfolgte im Dampftrockenschranke bei 98° C, wobei die nachstehenden Gewichtsabnahmen beobachtet wurden:

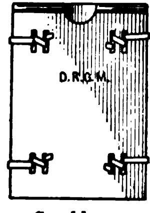
Gewicht des Klebers	a		b		c		d		e		
Vor dem Trocknen	4,67	4,64	4,78	4,72	4,75	4,73	4,87	4,87	4,78	4,89	g
3 Stunden getrocknet	3,18	3,14	3,14	3,08	3,03	3,01	2,55	2,59	2,62	2,71	„
6 „ „	2,18	2,10	—	2,06	2,41	2,06	1,96	1,95	1,95	2,02	„
9 „ „	1,93	1,84	—	1,86	2,07	1,85	1,83	1,82	1,82	1,87	„
12 „ „	1,84	1,78	—	1,80	1,82	1,80	1,79	1,78	1,79	1,82	„
15 „ „	1,80	1,74	—	1,77	1,75	1,76	1,77	1,76	1,75	1,79	„
18 „ „	1,78	1,72	—	1,76	1,73	1,75	1,76	1,74	1,74	1,78	„
21 „ „	1,76	1,71	—	1,73	1,72	1,74	1,74	1,73	1,73	1,77	„

Gleichbleibendes Gewicht war in keinem einzigen Falle erzielt worden. Auch nach 18-stündiger Aufbewahrung im Dampftrockenschranke war durch weiteres 3-stündiges Trocknen überall eine zwar geringe aber doch deutliche Gewichtsabnahme zu bemerken. Die kürzere oder längere Kochdauer war auf die nachherige Austrocknung ohne wesentlichen Einfluß geblieben.

Die Auskochung des Klebers ist an sich etwas Mißliches, und da der Erfolg noch dazu ein so geringer war, nahm ich davon Abstand, das Verfahren weiter zu benutzen oder auszubauen.

Eine zufällige Beobachtung brachte mich auf einen anderen Weg der Trockensubstanzbestimmung, der, wie ich annehmen durfte, schneller und sicherer, zum Ziele führen würde. Breitet man frischen Kleber auf Cement- oder Porzellanplatten aus, so kann man beobachten, daß von der Unterlage Wasser bis zu einer gewissen Grenze aufgenommen wird. Bei weiteren Versuchen fand ich, daß dem wohlfeilen, grauen Schiefer diese Eigenschaft in mindestens dem gleichen wenn nicht noch höherem Grade zukommt. Je nach seiner physikalischen Beschaffenheit konnte ich dem Kleber durch Behandlung mit Schiefer etwa 5—10 % seines Gewichtes an Wasser entziehen. Die weichen Kleberarten geben ihr Wasser an den Schiefer leichter ab als die festen Sorten, welche ich vorwiegend in den nordamerikanischen Weizen antraf. Neben der Vortrocknung des Klebers geht eine bleibende Ausbreitung desselben einher. Die Vermeidung des Zusammenballens ist besonders wichtig, weil kompakte Kleberklümpchen, wie oben bereits bemerkt, nur an der Oberfläche austrocknen und nach mehrstündigem Verweilen im Trockenschranke umgewendet werden müssen. Das Umwenden des Klebers vermied ich durch Anwendung von siebartig durchbrochenen Trockenkörpern, welche das verdunstete Wasser von der Ober- und Unterseite entweichen lassen. Die Abkühlung und Wägung des getrockneten Klebers nahm ich in einem zweckmäßig konstruierten Trockenglase vor, dessen geräumige Vertiefung am Boden noch ermöglicht, irgend eine andere Substanz, Mehl oder Getreide zur gleichzeitigen Wasserbestimmung aufzunehmen. Der Apparat, den ich zur schnellen Bestimmung der Klebertrockensubstanz benutzte, besteht somit aus drei Teilen, deren Handhabung aus der nachstehenden Beschreibung und Abbildung ohne weiteres ersichtlich und verständlich ist.


Geöffnet



Geschlossen

Fig. 12.

Teil I (Fig. 12) besteht aus 2 doppelt geschliffenen Schieferplatten, welche in einer Metallhülse befindlich miteinander

so verbunden sind, daß sie nach vorwärts bezw. links wie auch nach rückwärts bezw. rechts voneinander abgehoben werden können. Zur Vortrocknung breitet man das Kleberstück zu einer ziemlich dünnen Platte aus und preßt die zweite Schiefertafel mit nicht zu starkem Druck darauf, sodaß nunmehr der Kleber auf der Ober- und Unterseite mit dem Schiefer in Berührung ist. Wird nach kurzem Verweilen die Schiefertafel wieder abgehoben, so haftet fast immer die Kleberplatte auf dieser Tafel, sodaß die erste Tafel frei wird und umgewendet werden kann. Man verfährt nun in analoger Weise, drückt die noch trockne Tafel auf den Kleber und hat beim Abheben dieselbe Erscheinung wie vorhin. Der Kleber haftet auf der abgehobenen Fläche. Die Berührung des Klebers mit dem Schiefer darf nur so weit getrieben werden, daß sich die Kleberplatte noch gut vom Schiefer ablöst, was meist der Fall ist, wenn alle 4 Seiten der Tafeln benutzt waren. Alsdann erfolgt die Austrocknung bei höherer Temperatur auf

Teil II (Fig. 13). Dieser Teil ist ein dünnwandiger Hohlzylinder aus Porzellan mit durchlochter Oberfläche. Die Stirnwandung des Porzellankörpers reicht nur bis zur halben Höhe des Zylinders hinab und dient als Griff. Man rollt die durchbrochene Zylinderfläche des vorher gewogenen Porzellankörpers über das Kleberstück, wodurch ein Festhaften des Klebers auf der Zylinderfläche erzielt wird.

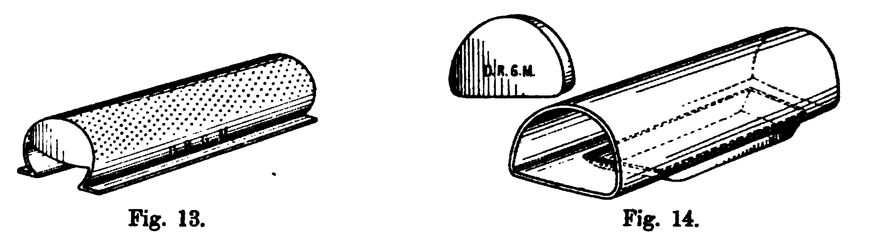


Fig. 13. Fig. 14.

Der Porzellankörper ist nunmehr für die völlige Austrocknung vorbereitet und wird im Lufttrockenschranke bei 105—110° C ausgetrocknet. Infolge der zahlreichen Durchlochungen kann das verdunstete Wasser schnell entweichen, und der Kleber wird auf der Ober- wie Unterseite gleichmäßig getrocknet. Bei Anwendung von 15 g Mehl war niemals mehr als eine 4—5-stündige Trockenzeit erforderlich, um gleichbleibendes Gewicht zu erzielen. Ist die Trocknung beendet, so erfolgt die Abkühlung und Wägung des Klebers zweckmäßig in einem Trockenglase (Fig. 14), dem Teile III des Apparates, dessen oben bereits Erwähnung getan wurde. Zur Ablösung des getrockneten Klebers ist ein mehrstündiges Aufweichen in heißem Sodawasser erforderlich. Man darf den trockenen Kleber unter keinen Umständen mit Gewalt von dem Trockenzylinder zu entfernen suchen, weil sonst der Apparat beschädigt wird. Läßt man die Zylinder aber — am besten über Nacht — im heißen Sodawasser liegen, so löst sich der Kleber ohne Schwierigkeit von seiner Porzellanunterlage ab, deren Sieblöcher alsdann mit Hülfe einer Bürste leicht von den letzten Kleberresten befreit werden können. Bei dieser Behandlung sind die Zylinder sehr lange haltbar und gestatten eine unbeschränkte Wiederbenutzung.

Der Apparat wird von der Firma Paul Altmann in Berlin NW 6, die den Vertrieb desselben übernommen hat, vorrätig gehalten.

Über Krabben-Extrakt. IV.

Von

D. Ackermann und **Fr. Kutscher.**

Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Universität Marburg.

In unserer zweiten Mitteilung[1]) über obiges Thema hatten wir über das Vorkommen von Betain im Krabbenextrakt berichtet. Diesen Körper hatten wir als Chlorid in folgender Weise isolieren können: Der Krabbenextrakt war zunächst durch Tannin, Baryt und Blei gereinigt worden. Die gereinigte Flüssigkeit hatten wir mit Phosphorwolframsäure gefällt. Aus der Phosphorwollframsäure-Fällung haben wir dann nach bekannten Methoden die kohlensauren Basen dargestellt. Aus ihnen waren durch Silbernitrat und Barytwasser die Alloxurbasen, Arginin etc. abgeschieden worden.

Nach Entfernung dieser Körper befreiten wir das Filtrat der Silberniederschläge durch Schwefelsäure und Salzsäure von Silber und Baryum und schlugen den Rest der Basen durch Phosphorwolframsäure nieder. Aus den Phosphorwolframaten erzeugten wir wieder die kohlensauren Basen, deren Lösung wir zum Sirup einengten. Wir schieden daraus durch vorsichtige Zugabe von alkoholischer Pikrinsäurelösung reichliche Mengen von in Alkohol unlöslichen Pikraten ab, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Der in Wasser schwer lösliche Anteil bestand aus Lysinpikrat.

Den in Wasser leicht löslichen Anteil vereinigten wir mit dem durch alkoholische Pikrinsäure nicht fällbaren Basenrest[2]). Aus den vereinigten Lösungen verjagten wir den Alkohol, nahmen den Rückstand mit Wasser auf, säuerten ihn mit Salzsäure stark an und befreiten ihn von Pikrinsäure. Die salzsaure Lösung engten wir zum Sirup ein. Aus ihm krystallisierten in 24 Stunden etwa 15 g Betainchlorid, die mit Alkohol verrieben, abgesaugt, auf dem Filter mit Alkohol farblos gewaschen und so von anhaftender Mutterlauge befreit wurden. Unsere weiteren Untersuchungen, über die im folgenden berichtet werden soll, beschäftigen sich ausschließlich mit der Mutterlauge des freiwillig auskrystallisierten Betainchlorids.

Um aus ihr weitere Körper zu isolieren, wurde die vom Betainchlorid abgelaufene alkoholische Lösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung ausgefällt. Durch Eintragen von festem Quecksilberchlorid sorgten wir dafür, daß sich die ganze Flüssigkeit damit sättigte. Wir wollen diese Fällung als „Quecksilberfällung I“ bezeichnen.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 610.

[2]) Inzwischen ist von uns festgestellt worden, daß sich auch das freie Betain durch alkoholische Pikrinsäure fast quantitativ niederschlagen läßt. Man muß aber, wenn man mit diesem Reagens das Betain fällen will, die Flüssigkeit mit Pikrinsäure sättigen bezw. übersättigen. Das Betainpikrat verhält sich also ganz verschieden vom Lysinpikrat, das durch überschüssige alkoholische Pikrinsäure gelöst wird.

Verarbeitung von „Quecksilberfällung I".

Nach einigen Tagen saugten wir die reichliche krystallinische Fällung ab, wuschen sie mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung aus, lösten sie in heißem Wasser auf und zersetzten sie durch Schwefelwasserstoff. Vom ausgeschiedenen Schwefelquecksilber saugten wir ab und engten die Lösung der so gewonnenen Chloride stark ein. Den teilweise krystallinischen Rückstand nahmen wir mit absolutem Alkohol auf. Es blieben etwa 3 g rein weißer Krystalle zurück. Diese wurden zum Teil in die Goldverbindung übergeführt. Sowohl die Goldverbindung wie das Chlorid wurden analysiert. Es zeigte sich, daß es sich um Betainchlorid handelte.

I. Für Betaingoldchlorid ($C_5H_{11}NO_2 . HCl . AuCl_3$):

	Berechnet	Gefunden
Gold	43,1 %	43,0 %; 43,0 %

Das Goldsalz schmolz bei 225° C.

II. Für Betainchlorid ($C_5H_{11}NO_2 . HCl$):

	Berechnet	Gefunden
Chlor	23,1 %	23,2 %
Stickstoff	9,1 „	9,0 „

Das Chlorid schmolz bei 228° C.

Das Filtrat dieser Betainfraktion dampften wir zur vollständigen Abscheidung etwa noch vorhandenen Betainchlorids wieder zum Sirup ab. Beim Aufnehmen mit Alkohol schieden sich 0,87 g reinweiße, nicht hygroskopische Krystalle ab. Sie waren in ihrem Aussehen dem Betainchlorid sehr ähnlich, schmolzen aber bereits bei 160° C. In Wasser waren sie sehr leicht löslich. Zur Analyse wurden sie in das in Wasser schwer lösliche, gut krystallisierende Goldsalz übergeführt. Dieses krystallisierte sofort in kurzen, kräftigen, hellgelben Säulen und schmolz zwischen 162—165° C. Die Analyse ergab, daß dem Goldsalz die Formel $C_{18}H_{20}N_2O_4 . 2HCl . 2AuCl_3$ zukommt. Es muß sich von der bisher unbekannten Base $C_{18}H_{20}N_2O_4$ ableiten. Wir bezeichnen diese Base mit dem Namen „Crangitin".

III. Für Crangitingoldchlorid ($C_{18}H_{20}N_2O_4 . 2HCl . 2AuCl_3$):

	Berechnet	Gefunden
Gold	41,6 %	41,9 %; 41,7 %
Kohlenstoff	16,5 „	16,2 „ ; 16,0 „
Wasserstoff	2,3 „	2,2 „ ; 2,6 „
Stickstoff	3,0 „	3,3 „ ; —

Das alkoholische Filtrat vom Crangitinchlorid fällten wir mit 20%-iger alkoholischer Platinchloridlösung. Die voluminöse reichliche Fällung saugten wir ab, wuschen sie mit absolutem Alkohol, bis derselbe fast farblos ablief und krystallisierten sie aus heißem Wasser um. Nach dem Einengen der wässerigen Lösung schied sich ein ziemlich schwer lösliches Platinat in glänzenden, lachsfarbenen Platten ab. Die Analyse erwies dasselbe zu unserer nicht geringen Überraschung als das Platinat des Pyridinmethylchlorids ($(C_5H_5N . CH_3Cl)_2PtCl_4$). Um den richtigen Befund vollkommen sicher zu stellen, führten wir einen Teil des Platinates in das ebenfalls charakteristische Goldsalz über, das wir gleichfalls analysierten. Wir geben im folgenden die Resultate der Analysen:

IV. Für das Platinat des Pyridinmethylchlorids $[(C_5H_5N.CH_3Cl)_2.PtCl_4]$:

	Berechnet	Gefunden
Platin	32,6 %	32,5 %; 32,7 %
Kohlenstoff	24,2 „	— 24,0 „
Wasserstoff	2,7 „	— 2,9 „

Das Präparat schmolz bei 205° C unter Aufschäumen. Als Kontrollpräparate dienten ein Platinat, das von Herrn Geheimrat E. Schmidt aus Scopolamin gewonnen war und das Platinat, das von Kutscher und Lohmann aus menschlichem Harn dargestellt war [1]. Die Kontrollpräparate zeigten im Schmelzröhrchen das gleiche Verhalten.

V. Für das Aurat des Pyridinmethylchlorids $[(C_5H_5N.CH_3Cl)AuCl_3]$:

	Berechnet	Gefunden
Gold	45,5 %	45,6 %; 45,3 %
Kohlenstoff	16,6 „	17,0 %
Wasserstoff	1,9 „	2,1 „
Stickstoff	3,2 „	3,8 „

Das Präparat schmolz bei 252° C zu einer klaren rotbraunen Flüssigkeit. Die Kontrollpräparate zeigten im Schmelzröhrchen das gleiche Verhalten.

Durch die analytischen Daten ist das Auftreten des Methylpyridilammoniumhydroxyds im Krabbenextrakt vollkommen sicher gestellt. Das Vorkommen dieser Base im Krabbenextrakt überraschte uns deswegen so außerordentlich, weil sich die tierischen Extrakte im Gegensatz zu den pflanzlichen bisher als frei von Pyridinderivaten erwiesen haben. Es ist allerdings gelungen, die gleiche Base als normalen Bestandteil des menschlichen Harns nachzuweisen [1], aber hier haben wir jedenfalls das Pyridin, das mit dem Tabak und Kaffee aufgenommen wird, als Muttersubstanz der im Harn erscheinenden Pyridinammoniumbase anzusprechen. Wir können dieselbe also schließlich auch wieder auf die Pflanze zurückführen und kommen damit zu einer ganz befriedigenden Erklärung. Bei dem Methylpyridilammoniumhydroxyd, das sich im Krabbenextrakt nachweisen läßt, müssen wir uns hingegen zunächst mit der Feststellung der Tatsache begnügen, daß auch niedere Tiere in ihrem Stoffwechsel in irgend einer Weise diese Base zu erzeugen vermögen.

Die wässerige Mutterlauge des Platinates vom Pyridinmethylchlorid mußte die in Alkohol schwer, in Wasser aber leicht löslichen Platinverbindungen enthalten. Um diese voneinander zu trennen und in analysierbare Form zu bringen, eignen sich jedoch die Goldverbindungen weit besser. Wir entfernten deshalb durch Schwefelwasserstoff das Platin aus der Lösung, engten die so gewonnenen Chloride zum Sirup ein, den wir mit 30 %-iger wässeriger Goldchloridlösung vollkommen ausfällten. Die reichliche Fällung filtrierten wir nach einigen Tagen ab. Sie wurde in siedendem, salzsaurem Wasser gelöst und die Lösung bei mäßiger Temperatur (60—65°) eingeengt. Es schieden sich zunächst die groben, festen Nadeln des Aurates von Pyridinmethylchlorid schon in der Wärme ab. Als sich dieselben nicht mehr vermehrten, saugten wir sie aus der warmen Mutterlauge ab. Das Aurat des Pyridinmethylchlorids ist auch in mäßig warmem Wasser sehr schwer löslich und ermöglichte leicht, die Reste des Pyridinmethylchlorids rein abzuscheiden.

[1]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 177.

Dagegen machte es einige Schwierigkeit, die in der Mutterlauge davon befindlichen Aurate voneinander zu trennen. Beim weiteren Einengen derselben krystallisierte zuerst eine Verbindung in dünnen Blättchen aus, die sich namentlich an der Oberfläche der Flüssigkeit zu zusammenhängenden Häuten vereinigten. Da auch diese Verbindung in kaltem Wasser noch recht schwer löslich war und sofort nach dem Umkrystallisieren krystallinisch ausfiel, ließ sie sich rein gewinnen, ohne uns lange aufzuhalten. Das reine Goldsalz krystallisierte in dünnen Blättchen, schmolz zwischen 205—210° C und erwies sich als das Aurat des Neosins. Diese Base, in der wir wahrscheinlich das nächst höhere Homologe des Cholins zu sehen haben, ist erst kürzlich von Kutscher[1]) in dem von einer englischen Aktiengesellschaft vertriebenen „Extraktum carnis Liebig" als nicht konstanter Bestandteil entdeckt worden[2]). Nach unseren Erfahrungen eignet sich zur Darstellung dieses Körpers besser der Krabbenextrakt, denn wir bekamen etwa 4,0 g Aurat aus 2 kg Ausgangsmaterial, und öfters muß die Ausbeute noch wesentlich größer sein. Wir werden auf diese Verhältnisse zum Schluß unserer Untersuchungen eingehen. Hier möge nur soviel gesagt werden, daß der Gehalt des Krabbenextraktes an Betain und Neosin schwankt, und zwar scheint ein Antagonismus zwischen diesen beiden Verbindungen zu bestehen. Denn wir fanden eine andere Probe arm an Betain, aber weit reicher an Neosin als diejenige, die uns zu dem eben geschilderten Versuche diente. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

VI. Für Neosingoldchlorid ($C_6H_{16}NOCl \cdot AuCl_3$):

	Berechnet	Gefunden
Gold	43,2 %	43,0 %; 42,9 %
Kohlenstoff	15,8 „	15,6 %
Wasserstoff	3,5 „	3,2 „
Stickstoff	3,1 „	3,1 „

Dagegen gelang uns die Reindarstellung eines zweiten Goldsalzes nur mit Mühe. Dasselbe schied sich beim vorsichtigen Einengen der Mutterlauge vom Neosingoldchlorid als gelbrotes Öl ab, das nach einigen Tagen zu Drusen von kurzen Nadeln erstarrte. Bei der Umkrystallisation zeigte es starke Neigung, das Gold zu reduzieren. Es schloß hartnäckig Reste einer anderen Verbindung (wahrscheinlich Neosingoldchlorid) ein, deren Entfernung uns nur schwierig und unter starken Verlusten gelang. Schließlich zeigte aber der konstante Goldgehalt der öfters umkrystallisierten Verbindung, daß sie einheitlich geworden war. Auch die reine Goldverbindung scheidet sich aus heißen, übersättigten Lösungen zunächst immer als gelbrotes Öl ab, das erst nach einiger Zeit zu Drusen kurzer Nadeln erstarrt. Sie schmilzt nicht scharf zwischen 130—140° C zu einer klaren roten Flüssigkeit. Die Analyse der Goldverbindung gestattete die Formel $C_{18}H_{26}N_2O_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ zu berechnen. Der Base, von der sich die analysierte Goldverbindung ableitet, ist also die Formel $C_{18}H_{26}N_2O_3$ zuzuschreiben. Der Formel nach scheint sie zu der Base Crangitin $C_{13}H_{30}N_2O_4$ in naher Beziehung zu stehen. Wir geben ihr daher den Namen „Crangonin". Die Ausbeute an Crangoningoldchlorid hatte etwa 3,0 g betragen. Die Analyse des Goldsalzes gab folgende Zahlen:

---

[1]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 528.

[2]) In tadellosem Rindfleisch scheint sie regelmäßig vorzukommen.

VII. Für Crangoningoldchlorid ($C_{13}H_{26}N_2O_3 . 2HCl . 2AuCl_3$):

	Berechnet	Gefunden
Gold	42,0 %	42,2 %; 42,1 %
Kohlenstoff	16,6 „	16,3 „ ; 16,1 „
Wasserstoff	3,0 „	2,7 „ ; 2,8 „
Stickstoff	3,0 „	3,0 „ ; 3,3 „

Schon die bisherigen Untersuchungen zeigen, wie kompliziert die „Quecksilberfällung I“ zusammengesetzt ist, dabei haben wir noch nicht alle Basen, die in dieselbe eingehen können, dargestellt. Denn ein Teil davon, allerdings der bei weitem kleinere, läßt sich nicht durch alkoholische Platinchloridlösung niederschlagen und findet sich deshalb in dem Filtrat der Platinfällung, während das Pyridinmethylchlorid, das Neosin und das Crangonin mit Platin gefallen waren. Auf den durch alkoholische Platinlösung nicht fällbaren Basenrest der „Quecksilberfällung I“ wollen wir jedoch erst in der nächsten Abhandlung eingehen.

Auch diese Arbeit ist von uns mit Hilfe der uns aus der Gräfin Bose-Stiftung gewährten Mittel ausgeführt worden.

Analytische Belege.

Zu I.	0,0990 g Substanz gaben	0,0426 g Au
	0,1004 „ „ „	0,0432 g Au.
Zu II.	0,1488 „ „ „	0,1396 g AgCl
	0,1491 „ „ „	11,3 ccm N; T = 12°; Ba = 755
Zu III.	0,1025 „ „ „	0,0429 g Au
	0,1566 „ „ „	0,0928 g CO_2 und 0,0304 g H_2O
	0,1215 „ „ „	3,4 ccm N; T = 11,5°; Ba = 755
	0,1004 „ „ „	0,0419 g Au.
	0,1917 „ „ „	0,1124 g CO_2 und 0,0440 g H_2O.
Zu IV.	0,1051 „ „ „	0,0342 g Pt
	0,1018 „ „ „	0,0333 g Pt
	0,1444 „ „ „	0,1272 g CO_2 und 0,0370 g H_2O.
Zu V.	0,1024 „ „ „	0,0467 g Au
	0,1050 „ „ „	0,0476 g Au
	0,1533 „ „ „	0,0956 g CO_2 und 0,0286 g H_2O
	0,1183 „ „ „	3,8 ccm N; T = 11,5°; Ba = 751.
Zu VI.	0,1023 „ „ „	0,0440 g Au
	0,1011 „ „ „	0,0434 g Au
	0,1496 „ „ „	0,0854 g CO_2 und 0,0422 g H_2O
	0,1462 „ „ „	3,85 ccm N; T = 11,5°; Ba = 755.
Zu VII.	0,0976 „ „ „	0,0412 g Au
	0,1488 „ „ „	0,0888 g CO_2 und 0,0364 g H_2O
	0,1546 „ „ „	3,9 ccm N; T = 11°; Ba = 755
	0,1044 „ „ „	0,0439 g Au
	0,1524 „ „ „	0,0901 g CO_2 und 0,0384 g H_2O
	0,1895 „ „ „	3,9 ccm N; T = 11°; Ba = 755

Marburg, den 13. September 1907,

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

L. Marino und **G. Fiorentino:** Über die hydrolytische Wirkung der Maltase aus Malz. (Gaz. chim. Ital. 1906, **36**, II, 395—427.) — Maltase aus Malz vermag Maltose, wie auch alle diejenigen natürlichen oder künstlichen Glykoside zu zersetzen, die von Emulsin gespalten werden. Da unter den künstlichen Glykosiden nur die Stereoisomeren der d-Glykose gespalten werden, werden wahrscheinlich auch von den natürlichen Glykosiden die β-Derivate der d-Glykose angegriffen. Ein und dasselbe Enzym vermag also die Hydrolyse in Fällen hervorzubringen, in denen man bisher die Wirkung von 2 oder mehr Enzymen angenommen hat. In der nach Marino und Sericano (Gaz. chim. Ital. 1905, **35**, II, 407) erhaltenen Maltase findet sich kein Emulsin. Die Maltase des Malzes vermag, wie die der Bierhefe, synthetisch Isomaltose zu erzeugen; Benzaldehyd und Blausäure sind ohne Einfluß auf die Aktivität des Emulsins. Verff. stellten aus gekeimter guter Gerste ein Enzym dar, das 46,0 % Kohlenstoff, 7,2 % Wasserstoff, 7,53 % Stickstoff, 1,5 % Asche und Spuren von Schwefel enthielt. *W. Roth.*

Bierry und **Giaja:** Über die Amylase und die Maltase des Pankreassaftes. (Compt. rend. 1906, **143**, 300—302.) — Verf. haben die Wirkungen von normalem und von dialysiertem Pankreassaft auf Stärke und Maltose bei alkalischer, neutraler und saurer Reaktion untersucht. Durch verschiedene Mittel ist es möglich, die Gegenwart von Amylase und Maltase im Pankreassaft nachzuweisen und deren Wirkungen zu studieren. Amylase wirkt besser in sehr schwach alkalischer Lösung. Dialysierter Pankreassaft besitzt keine Wirksamkeit mehr auf Stärke und Maltose, erhält sie aber wieder durch Zusatz eines passenden Elektrolyten. *G. Sonntag.*

A. J. J. Vandevelde: Über einige Enzymreaktionen. (Kritische Studie.) (Bull. Soc. Chim. Belg., 1907, **21**, 21—23.) — Prioritätsansprüche veranlassen Verf., auf eine Anzahl früher von ihm veröffentlichter Arbeiten über die Umwandlung der Reservestoffe in den Bäumen, über die Katalase des Blutes, über die Enzyme der Milch, und über die chemischen Hämolysine zurückzukommen. *J. Tillmans.*

A. F. McLeod: Über Aldol, Pentaerythrose und die Wirkung von Kupferacetat auf die Hexosen. (Amer. Chem. Journ. 1907, **37**, 20 bis 50.) — Alle Kondensationsreaktionen der Aldehyde bei Gegenwart von Alkalien sind von Nef als Olefin- und Alkylidenkondensationen gekennzeichnet worden. Nun ist bekannt, daß Aldehyde in wässeriger Lösung bei 20—100° niemals Kondensationsprodukte geben; dagegen tritt oft Kondensation in der Kälte ein beim Vorhandensein äußerst geringer Mengen von Alkalien oder alkalischen Salzen. Der Grund hierfür ist, daß die Aldehyde in Form ihrer Hydrate, die Alkylidene, als zweiatomige Alkohole Salze zu bilden vermögen; und von Nef ist nachgewiesen worden, daß die Salze der primären und sekundären Alkohole verhältnismäßig viel mehr dissoziiert sind als die entsprechenden freien Alkohole. Dabei können zwei völlig getrennte Reaktionen gleichzeitig oder nacheinander zustande kommen: Zersetzung des Wassers oder vorhandenen Alkalihydrats durch das Alkyliden

$$RR'CH-CH-O + RR'CH-C(OH) + 2H-OH \rightarrow RR'CHCH_2OH + RR'CHC(OH)_2;$$

oder das Alkyliden wandelt sich durch intramolekulare Addition in ein Olefinderivat um, das sich dann mit unverändertem Aldehyd zu Aldol vereinigt:

$$RR'CHCOH \rightarrow RR'CCHOH \rightarrow RR'C:CH(OH);$$

$$RR'CCH(OH) + H-CRR'CHO \rightarrow (RR')CHCH(OH)CRR'CH:O.$$

Beim Studium der Wirkung von Alkalihydrat und -carbonat auf Acetaldehyd hat Verf. beobachtet, daß, wenn der Alkaligehalt unter eine bestimmte Grenze hinabgeht (0,1 % für Natrium- und Calciumhydroxyd), keine merkliche Kondensation zu Aldol oder Crotonaldehyd stattfindet. Von Wichtigkeit ist, daß die Minimalmengen an Alkali, die für die verschiedenen Aldehyde zur Umwandlung nach der zweiten Gleichung erforderlich sind, verschieden sind. Es ist so erklärlich, daß bei der Behandlung wässeriger Mischungen von Acetaldehyd und Formaldehyd mit Kalium- oder Natriumhydroxyd in Konzentrationen unter 0,1 % keine Spur von Aldol oder Crotonaldehyd gebildet werden kann; Formaldehyd dagegen, der von allen Aldehyden am empfindlichsten gegen Alkali ist und schon bei Gegenwart von Calciumcarbonat sich zu Hexosen kondensiert, muß unter diesen Bedingungen eine genügend große Konzentration von Oxymethylenmolekülen enthalten, um mit dem Acetaldehyd ein gemischtes Aldol bilden zu können. Tollens hat in der Tat gezeigt, daß man aus wässeriger Lösung von Acet- und Formaldehyd bei Gegenwart von Calciumhydroxyd beträchtliche Mengen von Pentaerythrit, $C(CH_2OH)_4$, erhalten kann. Nach Nef muß diese Reaktion in 5 Stufen vor sich gehen:

$$\underset{\text{(a) Oxymethylen}}{3\,HOCH} + HCH_2CHO \rightarrow \underset{\text{(b) Hydracrylaldehyd}}{HOCH_2CHHCHO} + HOCH \rightarrow \underset{\text{(c) }\beta\beta'\text{-Dioxyisobutyraldehyd}}{(HOCH_2)_2CHCHO} + CHOH \rightarrow \underset{\text{(d) Pentaerythrose}}{(HOCH_2)_3CCHO};$$

$$(CH_2OH)_3CCHO + CHOH + 2\,HOH \rightarrow (HO)_2CHOH + \underset{\text{(e) Pentaerythrit}}{(CH_2OH)_3CCH_2OH}.$$

Verf. hat den Nachweis zu erbringen versucht, daß die Reaktion in dieser Weise verläuft. Er konnte Pentaerythrose erhalten und $\beta\beta'$-Dioxybutyraldehyd im Rohmaterial nachweisen. Daß die Reaktion auch die Stufe b durchläuft, wird dadurch bewiesen, daß Mischungen von Hydracrylaldehyd und Formaldehyd mit Spuren von Natriumhydroxyd behandelt, eine fast quantitative Ausbeute an roher Pentaerythrose liefern. — Im experimentellen Teil seiner Abhandlung beschreibt Verf. die Darstellungsverfahren für Acetaldehyd, Aldol, Crotonaldehyd, Acrolein und dessen Polymere, ihr Verhalten gegen Alkalien, Säuren usw. und die Darstellung der Pentaerythrose. — Der zweite Teil der Arbeit behandelt die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte Kupferoxydul, Kohlensäure, Ameisen-, Glycol- und Oxalsäure, die beim achtstündigen Erhitzen von d-Glykose, d-Fruktose und d-Galaktose mit einem Überschuß von Kupferacetat in wässeriger Lösung entstehen. 100 g d-Glykose liefern 12,2 g Kohlendioxyd, 298 g Kupferoxydul, 10 g Ameisensäure, 9 g Oxalsäure, 3,3 g Glykolsäure; Kohlenoxyd oder andere Gase außer Kohlensäure wurden nicht gefunden. 100 g d-Fruktose gaben 341 g Kupferoxydul, 16,17 g Kohlensäure, 6,56 g Oxalsäure, 14,5 g Ameisensäure, 2 g Glycolsäure. 100 g d-Galaktose gaben 276,5 g Kupferoxydul, 4,6 g Kohlensäure, 11 g Ameisensäure, 12,3 g Oxalsäure. — Endlich wurde die Wirkung von Kupferacetat in wässeriger Lösung auf Formaldehyd, Ameisen-, Glykol- und Oxalsäure ermittelt: beim 6½-stündigen Erhitzen mit Ameisensäure wurden nur 0,2 g Kohlensäure gebildet, Kupferoxydul nicht niedergeschlagen; Formaldehyd lieferte bei gleicher Behandlung keine Spur Kohlensäure; auch Glycolsäure gab weder Kohlensäure noch Kupferoxydul; Oxalsäure gibt einen Niederschlag von Kupferoxalat, aber keine Kohlensäure. Daraus folgt, daß bei der Oxydation der Hexosen durch Kupferacetat weder die Ameisensäure noch die Kohlensäure von der Zersetzung eines Teiles der Oxalsäure herrührt, daß die Oxalsäure nicht durch Oxydation der Glycolsäure und die Kohlensäure nicht durch Oxydation der Ameisensäure entsteht. Wahrscheinlich wird die Oxalsäure durch Hydrolyse eines unbekannten intermediären Produktes gebildet. *G. Sonntag.*

H. van Laer: Die diastatische Verzuckerung der Stärke. (Bull. Soc. Chim. Belg., 1908, **21**, 8—20.) — Durch eine Reihe neuerer französischer Ar-

beiten müssen unsere Ansichten über diese Frage modifiziert werden. Nach der alten Ansicht bestehen die Stärkekörner aus Granulose und Amylocellulose, welche letztere nicht in Zucker überführbar, nicht mit Jod färbbar ist, und von der es wenigstens zwei verschiedene, durch ihre Löslichkeit unterschiedene Arten gibt. Nach der augenblicklichen Ansicht über die Gestaltung der Stärkekörner bestehen diese einmal aus Amylose, dem eigentlichen Stärkekörper, der aus einer Mischung von nahe verwandten verschieden stark kondensierten Stoffen besteht. Diese Körper sind verschieden löslich in Wasser, aber sämtlich löslich in überhitztem Wasser. In der unlöslichen Form (früher Amylocellulose) färbt sich die Amylose nicht mit Jod und ist nicht in Zucker überführbar. Der zweite Bestandteil der Stärkekörner ist das Amylopectin, das gelatinierende Prinzip, das, ohne sich zu lösen, in heißem Wasser aufquillt, sich nicht mit Jod färbt und durch Malz zwar sofort verflüssigt, aber nur mit einer großen Langsamkeit verzuckert wird. Unsere bisherige Ansicht über die diastatische Verzuckerung der Stärke war die, daß neben Maltose verschiedene andere, einander sehr ähnliche Körper (Dextrine) entstehen, auf die die Diastase nur außerordentlich langsam einwirkt. Die neueren Untersuchungen haben ergeben, daß die Zersetzung in zwei Phasen verläuft. Die erste geht sehr schnell vor sich und besteht wahrscheinlich in der Verzuckerung der Amylose. Die zweite verläuft mit äußerster Langsamkeit und beruht vermutlich in der langsamen Verzuckerung der aus der Verflüssigung des Amylopectins resultierenden Dextrine. Da diese letzte Verzuckerung nur Maltose liefert, so ist das Amylopectin wahrscheinlich ein Maltosan. *J. Tillmans.*

A. Fernbach und **J. Wolff:** Über den Einfluß einiger Mineralstoffe auf die Verflüssigung der Stärke. (Compt. rend. 1906, **143**, 363—365.) — Außer dem Kalk (Z. 1906, **12**, 428) beeinflussen auch andere Basen die Viskosität des Stärkekleisters: in etwa dem gleichen Grade Magnesia, Ammoniak und Soda, während Tonerde ohne jeden Einfluß ist. Setzt man der Stärke (ohne vorheriges Auswaschen mit Säure und Wasser) soviel Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu, daß die Reaktion gegen Methylorange nahezu neutral ist, so verliert der Kleister beim Erhitzen unter Druck sehr leicht seine Viskosität; die Gegenwart der entstandenen Salze ist ohne Einfluß. *G. Sonntag.*

A. Fernbach und **J. Wolff:** Über den Mechanismus des Einflusses der Säuren, Basen und Salze auf die Verflüssigung des Stärkekleisters. (Compt. rend. 1906, **143**, 380—383). — Die gegen Methylorange neutralen Salze besitzen keinen Einfluß auf den Verlust an Viskosität des unter Druck erhitzten Kleisters; dagegen stören die gegen Methylorange alkalischen Salze die Verflüssigung stark; es genügen Spuren freien Alkalis, sie zu verhindern. Die diastatische Verflüssigung der Stärke ist analogen Einflüssen unterworfen. *G. Sonntag.*

G. Malfitano: Die Stärkesubstanzen im Lichte unserer Kenntnisse von dem kolloidalen Zustand. (Compt. rend. 1906, **143**, 400—403.) — Verf. macht darauf aufmerksam, daß man beim Studium der verschiedenen Stärkestoffe und der Erscheinungen ihrer Verzuckerung die Verbindungen der organischen Substanz mit den Mineralstoffen vernachlässigt und die Lösungen der Umwandlungsprodukte des Verzuckerungsvorganges als molekulare Lösungen betrachtet habe. Alle diese Produkte geben aber kolloidale Lösungen und die Elektrolyte, mit denen die organische Substanz fest verbunden ist, sind für ihre Eigenschaften von wesentlicher Bedeutung. *G. Sonntag.*

Giuseppe Adolfo Calabresi: Über die Bildung und physiologische Rolle der Pentosane in den Pflanzen. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1906, **39**, 69—96.) — Verf. betrachtet die Pentosane als Umwandlungsprodukte anderer Substanzen, die in der jungen Pflanze entstehen, aber an Menge allmählich abnehmen.

Die Cellulose weist auf einen Zusammenhang mit dem Pentosangehalt hin. Bei den Getreidearten scheint das widerstandsfähigere Korn pentosanreicher zu sein, während in Zuckerrübenwurzeln einem geringeren Gehalt an Saccharose eine höhere Menge an Pentosanen entspricht. Verf. fand ferner in den nährstoffarmen Pflanzen stets größere Mengen von Pentosanen. *W. Roth.*

Emil Fischer: Vorkommen von l-Serin in der Seide. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, **40**, 1501—1505.)

Franz Tangl: Untersuchungen über die Wärmetönung von Enzymreaktionen I. (Pflüger's Arch. 1906, **115**, 1—6; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1683.)

R. v. Lengyel: Einige Versuche über die Wärmetönung der Pepsinverdauung des Eiweißes. (Pflüger's Arch. 1906, **115**, 7—10; Chem. Zentrbl. 1906, II, 1683.)

Emil Fischer: Über die Bezeichnung von optischen Antipoden durch die Buchstaben d und l. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, **40**, 102—106.)

Carlo Foà: Wirkung komprimierter Gase auf das Leben von Mikroorganismen und auf Fermente. (Atti R. Acad. d. Lincei Roma 1906, [5] **15**, II, 53—58; Chem. Zentrbl. 1906, II, 695.)

A. Jodlbauer und H. v. Tappeiner: Über die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Enzyme (Invertin). (Arch. klin. Med. 1906, **87**, 373—388; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1512.)

B. Tollens: Über das Verhalten der Stärke beim Hydrolysieren mit ziemlich konzentrierter Schwefelsäure. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, **43**, 664—669.)

J. König: Zur Kenntnis der pflanzlichen Zellmembran. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 3564—3570.)— Vergl. Z. 1906, **12**, 385.

M. Greshoff: Über die Verbreitung der Blausäure im Pflanzenreich. (Bull. Sciences Pharmacol. 1906, **13**, 589—598.)

M. Gonnermann: Über das Spaltungsvermögen von Leberhistozym und einiger Enzyme auf einige Glykoside und Alkaloide. (Pflüger's Arch. 1906, **113**, 168—197; Chem. Zentrbl. 1906, II, 617—618.)

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

H. Gillot und **A. Grosjean:** Anwendung der pyknometrischen Methode auf die Bestimmung des Gewichts und Volumens von in Flüssigkeiten verteilten Niederschlägen. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **23**, 1148—1166.) — Ein in einer Flüssigkeit entstehender Niederschlag, der nicht körnig krystallinisch ausfällt, sondern wie bei amorphen Körpern sehr fein ist, also im Verhältnis zu seiner Masse eine sehr große Oberfläche besitzt, reißt leicht gelöste Stoffe mit sich. Für Niederschläge, die keine gelösten Stoffe mitgerissen haben, besteht zwischen dem Gewicht des Niederschlages (p) und der Differenz aus der Dichte der Gesamtflüssigkeit (D) und des frei abfließenden Filtrats (d') die Beziehung $p = (D - d')V.k$ (V = Gesamtvolumen), wobei k eine Konstante darstellt, die für jeden Körper leicht zu bestimmen ist: $k = \frac{p}{(D - d')V}$, und die um so kleiner ist, je größer die Dichte des Niederschlags (d) ist. Ist das Volumen des Niederschlags = v, das Gesamtgewicht der Mischung (Flüssigkeit und Niederschlag) = P, so muß $v = V - \frac{P - p}{d'}$ und die Dichte des Niederschlags $d = \frac{p}{V - \frac{P - p}{d'}}$ sein. Hiernach haben die Verff. unter Benutzung des pyknometrischen Verfahrens für Bariumsulfat, heiß und kalt und mit Überschuß und mit ungenügenden Mengen Bariumchlorid gefällt, k bestimmt

und gefunden, daß die nach der berechneten und der gefundenen Dichte des Filtrats gewonnenen Werte für k gut übereinstimmen. Ebenso gaben die aus k mit Hilfe der angegebenen Formel berechneten Werte für das Gewicht und Volumen des Niederschlags sehr genaue Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. — Beim Bleisulfat, in Bleiacetatlösung durch Schwefelsäure gefällt und beim Aluminiumhydrat, in Aluminiumsulfatlösung durch Ammoniak gefällt, war die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten ebenfalls befriedigend. Die Untersuchung eines in Kupfersulfatlösung durch Natronlauge in Gegenwart einer sehr verdünnten Zuckerlösung gefällten Kupferhydroxyds, das, unter diesen Bedingungen entstanden, die Zusammensetzung $CuO \cdot 2H_2O$ besitzt, ergab auch sehr gute Resultate und zeigte, daß dieses Hydrat trotz seiner Feinheit keine in Betracht kommenden Mengen gelöster Stoffe mitgerissen hatte. — Anders verhielt sich Calciumoxalat, das, in Calciumchloridlösung mit Ammoniumoxalat kalt oder heiß gefällt, beträchtliche Mengen gelöster Stoffe mitreißt, sodaß die Werte für berechnete und gefundene Dichte des Filtrates nicht übereinstimmen und die Konstante daher nicht berechnet werden konnte. — Mit Ausnahme des Calciumoxalates ist also bei den untersuchten Niederschlägen die Adsorption gelöster Stoffe gleich Null und man kann das frei abfließende Filtrat als mit der den Niederschlag im Augenblick seiner Entstehung umgebenden Lösung gleich zusammengesetzt betrachten; der Fehler beträgt, im Volumen des Niederschlags ausgedrückt, für 10 g Niederschlag in 1 Liter bei Bleisulfat $\pm$ 0,018 ccm (Mittel aus 4 Versuchen), bei Bariumsulfat $\pm$ 0,042 ccm (Mittel aus 15 Versuchen), bei Kupfersulfat $\pm$ 0,126 ccm (Mittel aus 4 Versuchen), bei Aluminiumhydroxyd $+$ 0,184 ccm, bei Calciumoxalat $+$ 0,527 ccm (Mittel aus 5 Versuchen). — Die Untersuchungen sollen mit komplexen Niederschlägen, wie Bleifällungen in Zuckersäften, fortgeführt werden. — Vergl. **Z.** 1906, **11**, 525. *G. Sonntag.*

J. J. Hazewinkel: Anwendung der pyknometrischen Methode zur Bestimmung des Gewichts und Volumens von in Flüssigkeiten suspendierten Niederschlägen. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **24**, 301—304.) — Aus der von Gillot und Grosjean (**Z.** 1906, **11**, 525 und vorstehendes Referat) gegebenen Formel $p = (D - d')V \cdot k$ entwickelt Verf., daß $k = \frac{d}{d - d'}$, und nicht konstant ist, sondern mit d', der Dichte des Filtrates, variiert. Der Fehler ist aber sehr klein, wenn d, die Dichte des Niederschlags, groß und die Schwankungen von d' gering sind. Auch der unvermeidliche analytische Fehler ist von großem Einfluß, wenn die Differenz d—d' und p klein sind. Es empfiehlt sich daher, mit einer genügend großen Menge Niederschlag zu arbeiten und den wirklichen Wert von k nach der Formel $k = \frac{d}{d - d'}$ zu berechnen. Wenn Flüssigkeit und Niederschlag vollständig getrennt sind, muß $\frac{d}{d - d'} = \frac{p}{(d - d')100}$ sein. *G. Sonntag.*

L. Pellet: Neue Versuche über den Gesamteinfluß des Bleiniederschlages auf die Polarisation von zuckerhaltigen Flüssigkeiten. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **23**, 1466—1471.) — Die Versuche wurden auf Grund nachstehender Überlegung ausgeführt: Werden gleiche Mengen zuckerhaltiger Lösung mit gleichen Mengen Bleiessig gefällt, dann in einem Falle auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und filtriert, im zweiten Falle der Niederschlag abfiltriert und bis zum Verschwinden der Zuckerreaktion ausgewaschen, so erhält man zwei Filtrate, deren Polarisationswerte im ersten Falle (P) durch das Volumen des Bleiniederschlages und die von ihm mechanisch zurückgehaltene Menge Zucker beeinflußt wird; im zweiten Falle (P') würde man beide Faktoren ausgeschlossen haben,

Daher muß die Polarisation P′ einerseits kleiner sein als P, weil der Einfluß des Bleiniederschlages fehlt, andererseits größer als P, weil der zurückgehaltene Zucker durch das Auswaschen mit in die Lösung gelangt ist. Die Differenz P—P′ gibt also das Endresultat der beiden einander entgegengerichteten Wirkungen; ist sie positiv, so ist der Einfluß des Volumens des Bleiniederschlages bedeutender als der des zurückgehaltenen Zuckers, ist er gleich Null, so heben sich die beiden Einflüsse auf, ist er negativ, so überwiegt der des zurückgehaltenen Zuckers. — Die vom Verf. mit verschiedenen Melassen angestellten Versuche ergaben, daß die Polarisationen der durch Auswaschen des Niederschlages erhaltenen Lösungen im Mittel sehr wenig höher waren als die der durch Auffüllen gewonnenen; die Differenz P—P′ gab also einen negativen Wert, der aber innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Daraus folgt, daß praktisch eine Korrektion wegen des Bleiniederschlages nicht anzubringen ist, weil die beiden entgegengesetzt wirkenden Einflüsse sich für die Polarisation fast genau gegenseitig aufheben. Die Scheibler'sche Verdünnungsmethode kann deshalb auch bei sehr genauer Ausführung der Bestimmungen ein der Theorie anscheinend widersprechendes Ergebnis liefern: 50 ccm Melasselösung, mit Bleiessig versetzt, polarisierte auf 100 ccm verdünnt im 200 mm-Rohr 50,395, auf 200 ccm gebracht im 400 mm-Rohr 50,420. Im ersten Falle ist zwar die Konzentration der Lösung stärker, aber die vom Niederschlag zurückgehaltene Zuckermenge ist größer, als im zweiten Falle; daher eine geringere Polarisation, die der schwächere Einfluß des Niederschlagvolumens nicht auszugleichen vermag. *G. Sonntag.*

W. D. Horne: Die Klärung mit trockenem basischen Bleiacetat für die optische Analyse der zuckerhaltigen Stoffe. (Zeitschr. Verein. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**, 825—827; Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **23**, 1409—1411.) — Verf. hat erneute Untersuchungen angestellt über die von H. und L. Pellet behauptete (**Z.** 1907, **13**, 152) Absorptionsfähigkeit des Bleiniederschlages für Zucker. Die polarimetrischen Versuche haben zu dem Ergebnis geführt, daß diese Möglichkeit nicht vorliegt. *G. Sonntag.*

Edward De Mille Campbell: Ein bequemes Luftbad mit Heizplatte. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 283—286.) — Das Luftbad besteht aus einem an beiden Enden offenen Zylinder aus Kupfer- oder Nickelblech von 12,5 cm innerem Durchmesser und 8 cm Höhe. 2,5 cm über dem unteren Ende ist ein Kupferring angebracht, der ein Drahtnetz oder Dreieck trägt. Außen am Zylinder ist ein dicker, rechtwinkelig gebogener Messingdraht befestigt, der zum Aufhängen eines Thermometers dient. Der Zylinder wird etwa 0,5 cm stark mit Asbestpapier umwickelt, welches mit einer Lösung von Wasserglas im doppelten Volumen Wasser getränkt ist. Derartiges Asbestpapier läßt sich in feuchtem Zustande beliebig formen und wird nach dem Trocknen fest und hart. Die obere Öffnung des Luftbades wird mit einem Uhrglase bedeckt, durch dessen mittlere Öffnung das Thermometer gehängt wird. Gewöhnlich steht die untere Öffnung des Zylinders direkt auf der Heizplatte; zur Zirkulation der Luft kann man einige Stückchen Kupferdraht unterlegen. Als Heizplatte dient eine gewöhnliche Ofenplatte, die auf einem Asbestzylinder ruht; dieser steht auf einer dicken Asbestplatte. Der Asbestzylinder wird aus mittelstarkem Asbestpapier in einer Weite von 4 cm und einer Wandstärke von 0,5 cm hergestellt; er wird mit einem zweiten Asbestzylinder von 4,5 cm Weite umgeben und mit 4 horizontalen Röhren von 4 cm Länge und 1 cm Weite für den Abzug der Verbrennungsgase versehen. Dieser Asbestzylinder wird ebenfalls mit Wasserglaslösung getränkt und auf eine dicke Asbestplatte aufgekittet, indem der innere Winkel mit einem Brei von mit Wasserglas getränkten Asbestpapierstückchen ausgefüllt wird. Die Asbestplatte ruht auf einem gewöhnlichen Dreifuß und hat in der Mitte eine 5 cm weite Öffnung für die Flamme

des Brenners. Mit einem guten Brenner kann die Temperatur des Luftbades leicht auf 375° gebracht werden. Durch das Uhrglas kann man leicht jede Veränderung an der im Luftbade befindlichen Substanz beobachten. *C. A. Neufeld.*

H. Mittler und **L. Neustadl**: Apparat zur kontinuierlichen Ermittelung des spezifischen Gewichtes von Destillaten im Fabrikbetriebe. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1023—1024.)

M. Buisson: Laboratoriumseinrichtung zum Verdampfen von Flüssigkeiten. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **23**, 129—130.)

Milch und Käse.

J. H. Long: Über einige bei der peptischen Verdauung von Casein beobachtete Erscheinungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 223—230.) — Der Verf. hat das Verhalten der Caseine aus Kuh- und Ziegenmilch bei der Behandlung mit Pepsin und sehr verdünnter Salzsäure miteinander verglichen. Bei den Untersuchungen wurden je 10 g lufttrockenes Casein (nach dem Verfahren von Hammarsten dargestellt) mit 500 mg sehr wirksamem Pepsin und 1000 ccm Salzsäure (enthaltend 2,33 g HCl) bei 38° behandelt. Es ergab sich, daß beide Caseine in ihrem allgemeinen Verhalten sehr ähnlich sind. Das Äquivalentgewicht des Caseins der Kuhmilch scheint etwas geringer als desjenigen der Ziegenmilch zu sein. Beide bilden ganz ähnliche Salze. Bei der Behandlung mit Pepsin und Salzsäure ist die Einwirkung bei der Ziegenmilch langsamer, auch bleibt hier am Schluß ein größerer Rückstand von „Pseudo-Nuclein“. Während der Verdauung zeigen die Werte für das elektrische Leitungsvermögen wie für die gesamte und freie Säure regelmäßige Schwankungen. Die beiden letzteren sind bei der Ziegenmilch niedriger als bei der Kuhmilch. Nach längerer Verdauungswirkung und Abscheidung des „Pseudo-Nucleins“ zeigen die Rückstände einen verschiedenen Gehalt an Aminosäuren oder anderen Spaltungsprodukten und ihren Salzen. Diese Körper bilden den größten Teil des pseudoneucleinfreien Caseins, sie finden sich bei der Ziegenmilch in verhältnismäßig größerer Menge als bei der Kuhmilch. Das Leitungsvermögen und die Gesamtacidität der wieder in Lösung gebrachten Rückstände aus den Verdauungsgemischen sind bei der Ziegenmilch scheinbar viel geringer als bei der Kuhmilch; bezieht man diese Werte jedoch auf die Gewichtseinheit der Trockenrückstände, so erhält man nahezu gleiche Größen, ein Beweis für die Ähnlichkeit beider Caseine. Der größte Unterschied zwischen beiden scheint in ihrem Gehalt an „Pseudo-Nuclein“ zu liegen. *C. A. Neufeld.*

J. H. Long: Über die Gewichtszunahme von Casein bei der Hydrolyse. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 295—299.) — Bei der Hydrolyse von Proteinen mittels Trypsins und Alkalis oder Pepsins und Säure findet bekanntlich eine beträchtliche Gewichtszunahme infolge der Absorption von Wasser oder von Wasser und Salzsäure statt. Der Verf. hat diese Verhältnisse für die Verdauung von Casein mit Pepsin und Salzsäure verfolgt. Die Arbeit, welche noch nicht zu einem abschließenden Ergebnis geführt hat, beschäftigt sich hauptsächlich mit der verschiedenen Ausgestaltung der Versuchsbedingungen, besonders mit dem Verhalten einzelner Indikatoren bei der Titration. Die näheren Einzelheiten eignen sich nicht zur Mitteilung an dieser Stelle. Es sei nur erwähnt, daß bei der Bestimmung der Gesamt-Mineralsäure bei derartigen Verdauungsversuchen sich das p-Nitrophenol als brauchbarer Indikator bewährt hat. *C. A. Neufeld.*

Giuseppe Bonamartini: Vergleichende Untersuchungen über die wichtigsten Laktosen. (Rév. Génér. du Lait 1906, **6**, 10—18.) — Denigès

hat angegeben, daß die Laktosen der Milch der verschiedenen Säugetiere identisch sind. Esbach glaubte, daß in der Milch ein Gemisch mehrerer Laktosen enthalten ist. Nach Béchamp sollen die Laktose der menschlichen, Esels-, Kuh- und Ziegenmilch verschieden sein. Verf. hat die Laktose aus der Milch des Weibes, der Eselin, des Schafes und der Ziege nach folgendem Verfahren rein dargestellt: Die Milch wird mit einigen Tropfen reiner Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zur völligen Fällung des Caseins und Lactoalbumins erwärmt. Nach dem Filtrieren wird das Serum auf dem Wasserbade etwas konzentriert, nochmals filtriert, genau mit Soda neutralisiert und weiter konzentriert. Nach abermaligem Filtrieren wird das Serum mit Tierkohle entfärbt, bis zur Hautbildung konzentriert und krystallisieren gelassen. Die von den Mutterlaugen befreite Krystallmasse wird in heißem destillierten Wasser gelöst, die Lösung wird, wenn nötig filtriert, auf dem Wasserbade konzentriert und krystallisieren gelassen. Aus den Mutterlaugen wird durch Konzentrationen weitere Laktose gewonnen, bis sie fast zuckerfrei sind. Das Umkrystallisieren wird mehrmals wiederholt, um jede Spur von Salzen und Stickstoffkörpern aus der Laktose zu entfernen. Die Untersuchung der so gewonnenen reinen Laktosen ergab folgendes: Krystallwasser: Sämtliche Laktosen enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das sie bei 130—140° abgeben. Reduktionsvermögen: Bei der Kuh 134,85 %, bei der Eselin 134,42 %, beim Schaf 134,54 %, bei der Ziege 133,57 %, beim Weibe 133,00 %. Spezifisches Drehungsvermögen: Es schwankte bei den Laktosen zwischen 52° 36′ 14″ und 53° 13′ 30″. Krystallform: Bei allen rhombische Prismen. — Verf. kommt zu dem Schlusse, daß die Laktosen aller untersuchten Milchsorten identisch sind. *A. Spieckermann.*

S. di Palma: Zusammensetzung der in Messina verkauften Ziegenmilch. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1906, **39**, 67—68.) — Die Arbeit enthält Mitteilungen über die in Messina gehaltenen Ziegenrassen, über ihre Ernährung und die von ihnen gelieferte Milch. Analysen sind weiter nicht mitgeteilt, doch betont Verf. das große Schwanken der Morgen- gegenüber der Abendmilch. *W. Roth.*

P. Vieth: Ziegenmilch. (Bericht des milchwirtschaftlichen Instituts Hameln 1906, 27—28.) — Von einer Ziege, die, im Alter von 8 Monaten gedeckt, zum erstenmal gelammt hatte, wurden Kolostrum und Milch untersucht und zwar am 1., 2. und 3. Tage und 4 Wochen nach dem Lammen. Es wurden folgende Werte erhalten:

	1. Tag	2. Tag	3. Tag	Nach 4 Wochen
Spezifisches Gewicht . . .	1,0355	1,0330	1,0330	1,0293
Trockensubstanz	28,16	15,15	15,54	12,04
Gesamtprotein	8,40	4,14	4,46	2,66
Casein	3,68	2,16	2,28	1,91
Fett	14,70	5,10	5,50	3,80
Milchzucker	2,94	4,45	4,42	4,83
Asche	0,99	0,84	0,88	0,75

Einen ausgeprägten Kolostrumcharakter zeigt nur die am 1. Tage nach dem Lammen entnommene Probe. 4 Wochen nach dem Lammen gab die Ziege täglich nur 3/4 Liter Milch. In dem durch Ausschütteln der Milch mit einem Äther-Petroläther-Gemisch gewonnenen Fette waren Cholesterin und Lecithin vorhanden. *C. Mai.*

P. Diffloth: Über kondensierte Milch. (Rév. Génér. du Lait 1906, **6**, 500—501.) — Verf. hat Versuche zur Herstellung kondensierter Milch ohne Zucker angestellt. Die Zusammensetzung der von ihm erhaltenen Produkte war folgende

	Reine kondensierte Milch		Gezuckerte kondensierte Milch	
	Vollmilch	Magermilch	Vollmilch	Magermilch
Wasser	61,46 %	68,62 %	24,60—28,02 %	28,94 %
Stickstoffhaltige Stoffe	11,17 „	12,34 „	8,06—12,71 „	12,71 „
Fett	11,42 „	0,26 „	9,55—11,39 „	2,63 „
Laktose	13,96 „	15,78 „	11,48—12,89 „	13,99 „
Saccharose	—	—	39,49—41,22 „	39,49 „
Asche	1,99 „	2,96 „	1,53— 2,24 „	2,24 „

Die nicht gezuckerte Milch muß bei 120° sterilisiert werden. *A. Spieckermann.*

Eury: Sterilisierte Milch. (Rév. Génér. du Lait 1906, **6**, 41.) — Verf. fand bei vergleichenden Untersuchungen der Milch vor und nach dem Sterilisieren folgende Werte:

	Spezif. Gewicht	Säure	Fett	Laktose	Asche	Trockensubstanz
Frisch	1,033	2,0°	3,52	5,038	0,78	12,65
Sterilisiert	1,033	2,1°	3,52	5,180	0,79	12,95

Die geringen Unterschiede führt Verf. darauf zurück, daß die sterilisierte Milch weniger stark an den Pipettenwandungen haftet als die frische. *A. Spieckermann.*

G. Grisconi: Über eine neue leicht herzustellende fermentierte Milch, das „Gioddu". (Annali di Medicina navale 1905, **2**, Heft 3; Milchwirtsch. Zentrbl. 1905, **2**, 425—426.) — Gioddu ist eine fermentierte Milch, die von Schäfern in Sardinien bereitet wird. Es wird täglich durch Übertragen von einem Löffel Gioddu in die vierfache Menge abgekochter und auf 35° gekühlter Milch frisch hergestellt. Bei 20—25° verwandelt sich die Milch in eine gleichmäßige, mehr oder minder konsistente Masse, die man durch Abkühlen in Wasser vor Übersäuerung schützt. Gioddu wird aus Kuh-, Schaf- oder Ziegenmilch hergestellt. Verf. züchtete aus ihm eine Hefe und einen Bacillus. Letzterer soll nur in Symbiose mit der Hefe wachsen. *A. Spieckermann.*

M. Mansfeld: Zuckerfreie Medizinalmilch. (19. Bericht der Untersuchungsanstalt des Allgem. österr. Apotheker-Vereines 1906/07, 9.) — Die zuckerfreie Medizinalmilch für Diabetiker nach Dr. Bouma ist frei von Milchzucker und enthält statt dessen Saccharin. Die Herstellung erfolgt durch Ausfällen des Caseins und Fettes, Abfiltrieren und Wiederauflösen des Niederschlages. Das fertige Produkt wird sterilisiert. *C. Mai.*

P. Vieth: Butterin. (Bericht des milchwirtschaftlichen Instituts Hameln 1906, 33.) — Ein so bezeichnetes Präparat, das die Herstellung von Emulsionen aus Magermilch und Öl erleichtern soll, enthielt 1,7 % Asche von einer der Soda entsprechenden Alkalität. Unter dem Mikroskop waren Gebilde zu erkennen, die als verkleisterte Stärkekörner angesehen wurden. *C. Mai.*

P. Vieth: Holsteinischer Kälberrahm. (Bericht des milchwirtschaftlichen Instituts Hameln 1906, 33.) — Der Kälberrahm ist gelblich gefärbt, durchscheinend, von süßlichem, öligem Geschmack. In Wasser gelöst gibt er eine milchige Flüssigkeit. Das spez. Gewicht einer 10%-igen Lösung ist 1,01. Als Zusammensetzung ergab sich: Wasser 41,05, Fett 35,85, Stickstoffsubstanz 3,59, sonstige organische Stoffe 18,52, Asche 0,99 %. Das mit Äther ausgezogene Fett gab die Sesamölreaktion. *C. Mai.*

G. Patein: Vereinheitlichung der Methoden zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **23**, 1415—1418.) — Verf. bemängelt die Verschiedenheiten in der Anwendung der Verfahren zur Milchzuckerbestimmung und der Angaben der Ergebnisse; bald wird das

Saccharimeter benutzt, bald Fehling'sche Lösung, der Milchzucker als Anhydrid oder als Hydrat berechnet; die Klärungsmittel wechseln und das Volumen des Niederschlags wird nicht in Rechnung gezogen. Nach Mitteilung seiner Arbeitsweise für polarimetrische Bestimmung und die Bestimmung mit Fehling'scher Lösung macht Verf. folgende Vorschläge: Für die Bestimmung der Laktose ist nur die Bestimmung mit Fehling'scher Lösung bei allen Milcharten anwendbar, wenn die Milch auf das zehnfache verdünnt wird; alsdann ist eine Korrektion wegen des Volumens des Niederschlags unnötig. Für die polarimetrische Bestimmung soll mittels Quecksilbernitrats geklärt werden. Bei einem nach Adam erhaltenen Serum ist eine Korrektion nicht nötig; arbeitet man mit der Milch selbst, so ist $^1/_{10}$ ihres Volumens an Mercurinitratlösung zuzusetzen und die Korrektion nach der Formel des Verf.'s anzubringen. Die gefundene Menge Milchzucker sollte als wasserfreie Laktose ausgedrückt werden.

G. Sonntag.

W. H. Anderson: Der Nachweis von Rohrzucker in Milch. (Analyst 1907, **32**, 87—88.) — Am schnellsten und zuverlässigsten gelingt dieser Nachweis nach dem Verfahren von Cayaux (Z. 1899, **2**, 238). Hierbei werden 15 ccm Milch mit 0,1 g Resorcin und 1 ccm konzentrierter Salzsäure bis zum Sieden erhitzt. Bei Gegenwart von Rohrzucker tritt eine schöne Rotfärbung auf, während reine Milch bei längerem Kochen nur bräunlich gefärbt wird. Man kann so leicht noch 0,2 % Rohrzucker nachweisen. Bei längerem Erwärmen und gleichzeitiger Anstellung eines blinden Versuchs können sogar noch geringere Mengen nachgewiesen werden.

C. A. Neufeld.

Herbert S. Shrewsbury: Die Bestimmung von Konservierungsmitteln in Milch. (Analyst 1907, **32**, 5—14.) — Formaldehyd nach dem kolorimetrischen Verfahren von J. F. Liverseege (Analyst 1899, **24**, 151.) Zur Herstellung der Vergleichslösungen dient eine wässerige Formaldehydlösung 1 : 1000, von welcher 1 ccm mit reiner Milch zu 100 ccm verdünnt wird. Von dieser Lösung werden 2, 4, 6 und 8 ccm mit reiner Milch zu je 10 ccm aufgefüllt. Das Reagens wird durch Auflösung von 3,5 ccm einer Eisenchloridlösung (5,4 g in 100 ccm) in 40 ccm Wasser hergestellt; hierzu gibt man 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure und kühlt ab. Zur Bestimmung bringt man 10 ccm der zu untersuchenden Milch mit 7 ccm Reagens in eine Stöpselflasche, schüttelt und läßt etwa 16 Stunden stehen. Ebenso werden je 10 ccm der Vergleichslösungen und 10 ccm reiner Milch in gleich großen Stöpselflaschen behandelt. Nach Abscheidung der Fettschichten usw. erhält man fast klare, gut vergleichbare, gefärbte Flüssigkeiten. Milch, die mehr als vier Teile Formaldehyd in 1 000 000 Teilen enthält, wird mit reiner Milch vorher verdünnt. Wenn die zu prüfende Milch sauer ist, macht man die Vergleichslösungen aus Milch von annähernd gleicher Acidität. — Borsäure: Zur Beseitigung der Phosphorsäure wird diese bei Gegenwart von Calciumchlorid in neutraler Lösung gefällt. Verf. verfährt folgendermaßen: 70 ccm Milch werden mit 7 ccm Natronlauge (etwa dreifachnormal) eingedampft; die Asche wird weiß gebrannt und dann mit kochendem Wasser extrahiert. Man filtriert in ein 100 ccm Kölbchen, löst den Rückstand in der Schale und auf dem Filter in wenig starker Salzsäure und fügt diese Lösung ebenfalls zum Filtrat. Zu letzterem gibt man jetzt Phenolphtalein und verdünnte Natronlauge bis zur Rotfärbung, dann tropfenweise Calciumchloridlösung (etwa normal) bis zum Verschwinden der Färbung, dann wieder tropfenweise Normal-Natronlauge usw., bis beide Reagentien in geringem Überschusse vorhanden sind. Schließlich wird zu 100 ccm aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat wird mit Normal-Salzsäure sauer gemacht (Methylorange), 5 Minuten lang gekocht, abgekühlt, mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge neutralisiert, darauf mit $^1/_3$ seines Volumens Glycerin versetzt und mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge gegen Phenolphtalein titriert. Wenn mehr als 1,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge hierbei verbraucht

werden, wird der Phosphatniederschlag von neuem in einigen Tropfen starker Salzsäure gelöst; diese Lösung wird wieder in das Kölbchen gebracht, zu etwa 70 ccm verdünnt, wieder mit Natronlauge gefällt bis sie gegen Phenolphtalein gerade alkalisch reagiert und filtriert, worauf im Filtrat die Borsäure bestimmt wird. Wenn nötig wird diese Behandlung wiederholt, bis das letzte Filtrat weniger als 1,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge verbraucht. Die Gesamtmenge verbrauchter $^1/_{10}$ N.-Lauge von allen Filtraten gibt, mit 0,0062 multipliziert, die Anzahl Gramme Borsäure (H_3BO_3). Die Acidität des zugesetzten Glycerins ist vorher in Abzug zu bringen (0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge für je 10 ccm Glycerin). *C. A. Neufeld.*

Pietro Spissu: Über das Verhältnis, das zwischen Schmutzgehalt, Acidität und Bakteriengehalt bei der Milch auf dem Markte von Cagliari besteht. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1905, **38**, 1025—1032.) — Verf. kann der Behauptung von Renk nicht zustimmen, nach dem eine Milch um so mehr Bakterien enthalten soll, je mehr Schmutz sie aufweist. Wenn auch ein größerer Schmutzgehalt auf eine starke Verunreinigung der Milch deutet, so ist damit noch nicht gesagt, daß eine schmutzarme Milch ziemlich bakterienfrei sein muß. Irgendwelche konstanten Beziehungen zwischen Schmutz-, Säure- und Bakteriengehalt einer Milch ließen sich bei Untersuchungen von Milchproben von Cagliari nicht auffinden. Immerhin kann eine Milch, die viel Schmutz, namentlich Fäces und andere in Fäulnis übergehende Substanzen enthält, ohne weiteres als schwer verunreinigt angesehen werden. Auch deuten nur Spuren von Fäkalsubstanzen in der Milch stets auf die Gegenwart von Bacterium coli hin. *W. Roth.*

C. Huyge: Über bittere Milch. (Rév. Génér. du Lait 1906, **6**, 470—473.) — Aus bitterem Rahm und bitterer Milch wurde eine sporenbildende Stäbchenbakterie gezüchtet, die Gelatine verflüssigt, Milch bei 37° in 48 Stunden unter Erzeugung bitteren Geschmackes koaguliert und das Coagulum langsam aber nie vollständig peptonisiert. Das Serum wird braun. Säure- und Gasbildung tritt nicht ein. Die Sporen der Bakterie können in Milch durch 10 Minuten langes Erwärmen auf 105°, in Rahm durch dreimal in Zwischenräumen von 24 Stunden wiederholtes 5 Minuten langes Erwärmen auf 90° getötet werden. *A. Spieckermann.*

W. Rullmann: Trommsdorff'sche Milch-Eiterprobe. (Molkerei-Ztg. Berlin 1906, **16**, 411—412.) — Verf. hat mit Trommsdorff untersucht, ob zwischen dem Gehalt der Milch an Eiterkörperchen und Euterentzündung erregenden Streptokokken Beziehungen bestehen. Dabei hat sich zunächst ergeben, daß Euterentzündungen auch in Ställen von gutem Ruf recht häufig sind. In vier Ställen betrug die Zahl der kranken Kühe 4—34,2%. Aus den betreffenden Milchproben wurden mehrere Male für Mäuse pathogene Streptokokken gezüchtet. Da auch beim Menschen nach dem Genuß streptokokkenhaltiger Milch Darmentzündungen sicher beobachtet sind und da auch solche eiterhaltige Milch unappetitlich ist, so ist es wünschenswert, daß die Landwirte sich der leicht auszuführenden Trommsdorff'schen Eiterprobe bedienen, um kranke Kühe zu erkennen und sie dann ausschließen, und daß sie sich bemühen, alle Ursachen, die die Entstehung der Euterentzündung begünstigen (ungeschicktes und unvollständiges Ausmelken, Unreinlichkeit, Übertragung der Krankheit von kranken auf gesunde Kühe), zu vermeiden. *A. Spieckermann.*

C. J. Koning: Biologische und biochemische Studien über die Milch. Vierter Teil: Die Stallluft. (Milchwirtsch. Zentrbl. 1906, **2**, 241—263 und 313—338.) — Die Ergebnisse der umfassenden Untersuchungen sind folgende: Die Infektion der Milch durch die Stallluft ist sehr erheblich. Sie läßt sich durch Verwendung von Eimern mit enger Mündung sehr mindern. Je nach der Verteilung der Verrichtungen des Stallbetriebes finden zu bestimmten Zeiten Bakterienströmungen

in bestimmter Richtung statt, Während der Ruhezeit im Stall erfolgt ein Bakterienregen von der Rückenhöhe der Kuh nach unten. Diese Strömung führt in der Zeiteinheit drei- bis zehnmal so viele Bakterien mit sich wie die horizontalen Strömungen. Der Bakterienregen von unten nach oben ist von wenig Bedeutung. In Ställen, die einen großen Raum vor den Kühen haben, ist der horizontale Bakterienregen, der auf die Kühe zu gerichtet ist, größer als der Regen in umgekehrter Richtung. Der Ductus papillaris, die Zisterne und die höheren Milchgänge im Kuheuter sind nicht steril. Im Euter kommen wenige Bakterienarten vor. Durch den Ductus papillaris dringen Bakterien beständig ins Euter. Das Heranschaffen und Verfüttern der Futtermittel erhöht auf einige Stunden den Keimgehalt der Stallluft. Während des Melkens steigt der Keimgehalt der Luft nahe der Kuh sehr, vornehmlich durch die Bewegung des bakterienreichen Felles. Durch Befeuchtung des Felles oder Anbringung von Spanntüchern kann die Infektion dieser Art vermindert werden. In der Stallluft kommen echte Milchsäurebakterien vor. Diese, sowie Coli- und Aerogenes-Bakterien kommen stets auf den Futtermitteln vor. In den Fäces des Rindes werden manche Futterbakterien getötet, andere passieren ungehindert den Darm. Die Flora der höheren Pilze auf Extrementen läßt einen Schluß auf das Alter derselben zu.

A. Spieckermann.

A. von Adelloff: Zur Frage der Bereitung von Trockenkulturen. (Milchwirtsch. Zentrbl. 1906, 2, 489—492.) — Milchkulturen von Rahmsäuerungsbakterien sind meist sehr wirksam aber wenig dauerhaft, Trockenkulturen verlieren dagegen oft schnell an Wirksamkeit. Verf. hat verschiedene Stoffe auf ihre Brauchbarkeit zum Aufsaugen von Milchkulturen geprüft. Es erwiesen sich Kartoffelmehl, Gips und Magnesia als unbrauchbar, da sie dem Rahm einen unangenehmen Beigeschmack geben bezw. die Milchsäure neutralisieren, dagegen sehr brauchbar reiner Milchzucker, von dem 200 g auf 100 g Milchkultur zur Herstellung eines Pulvers nötig waren.

A. Spieckermann.

H. Weigmann, Th. Gruber und **H. Huss:** Einige bakteriologische Untersuchungen aus der milchwirtschaftlichen Praxis. (Milchwirtsch. Zentrbl. 1906, 2, 441—451.) — Käseblähung wurde in einem Falle durch bewegliche Buttersäurebakterien und Aerogenes-Bakterien hervorgerufen. Von den versuchten Gegenmitteln (Salzung, kalte Reifung, Zusatz von saurer Milch, Kalisalpeter) brachte vollen Erfolg nur Kalisalpeter in Mengen von 0,1 % der Milch. In einem anderen Falle, in dem Aerogenes- und Coli-Bakterien Blähung hervorriefen, half ein Zusatz von Rahmsäuerungskultur zu der frisch gemolkenen Morgenmilch. Die Blähungsbakterien gelangten vom Futter in die Milch. — Verdorbener, übel riechender Quark wurde durch peptonisierende und Buttersäurebazillen erzeugt. — Braune Flecken in Ramadour- und Tilsiterkäse, die vom Rande her in das Innere gingen, wurden von einer Bakterie, Bacterium casei fusci, erzeugt, die sich in den Holzunterlagen der Käserei eingenistet hatte. — Schwer zu verbutternder Rahm entstand durch Überwiegen von Coli-, Aerogenes- und peptonisierenden Bakterien. — Aus bitterer Milch wurde ein die Gelatine und Milch peptonisierender, sandgelben Farbstoff bildender Coccus gezüchtet.

A. Spieckermann.

A. M. Bergmann und **C. Hultmann:** Versuche, natürlich tuberkulöse Milch durch Buddisieren steril zu machen. (Nordisk Mejeri-Tidning 1906, 21, 307; Milchwirtsch. Zentrbl. 1906, 2, 478—480.) — Tuberkelbazillenhaltige Milch einer an Eutertuberkulose leidenden Kuh konnte durch Buddisieren nicht sterilisiert werden. Die geimpften Meerschweinchen gingen an Tuberkulose ein.

A. Spieckermann.

F. L. Rosengren: Anwendung von Reinkulturen bei der Käsebereitung. (Maelkeritidende 19, 502; Milchwirtsch. Zentrbl. 1906, 2, 553—556.)

— Verf. hat versucht, die Güte des schwedischen großlöcherigen Herrengutskäses durch Zusatz von Milchsäurebakterien zu erhöhen. Bacterium lactis acidi, sowie dänische und Kieler Rahmsäuerungskulturen ergaben bessere Lochung, feineren Geschmack und Geruch. Von den v. Freudenreich'schen Emmentaler Milchsäurebakterien wirkte Bac. *α* ähnlich den eigentlichen Milchsäurebakterien. Dagegen erzeugte Bac. *ε* einen süßlich schmeckenden, trockenen Käse und wirkte auf die Lochbildung ungünstig ein. *A. Spieckermann.*

F. C. **Harrison**: Die Verteilung der Milchsäurebakterien in Quark und Käse nach Cheddarart. (Rév. Génér. du Lait 1906, **5**, 409—415.) — Verf. hat Quark und Käse in Paraffin eingebettet und Mikrotomschnitte nach Gram (mit Eosingegenfärbung) gefärbt. Milchsäurebakterien und Hefen werden so gut gefärbt, andere Pilze können durch Bismarckbraun sichtbar gemacht werden. Es ergab sich, daß die Milchsäurebakterien sich vom Moment der Labung bis zu dem des Salzens sehr stark vermehren, dann anscheinend langsamer. Die Bakterien liegen in Kolonien verschiedener Ausdehnung. Diese Beobachtungen harmonieren mit früheren des Verf.'s, aus denen eine ungleichmäßige Verteilung der Bakterien im Käse angenommen werden mußte und mit den Erfahrungen über die Zunahme des Säuregrades im Cheddarkäse. *A. Spieckermann.*

F. W. J. Boekhout und **J. J. Ott de Vries**: Die Reifung des Edamer Käses. (Rév. Génér. du Lait 1906, **6**, 1—10.) — Da das erste Stadium der Reifung des Edamer Käses (Milchsäuregärung) nur wenige Tage dauert, die gesamte Reifung aber mehrere Monate, so müssen nach Ansicht der Verff. die Hauptreifungspilze folgende Eigenschaften haben: Sie müssen ohne Sauerstoff in einem stark sauren und stark kochsalzhaltigen Nährboden bei Abwesenheit von Laktose leben können. Verf. verwandte daher zur Kultur der betreffenden Pilze eine Bouillon aus sechswöchigem Käse, die im Vakuum in Glas- oder Porzellangefäßen konzentriert und durch ein Chamberland-Filter keimfrei filtriert wird, da beim Sterilisieren durch Hitze große Mengen Eiweiß ausfallen. Die Bouillon kann nicht zu festen Nährböden verarbeitet werden. In dieser Bouillon wachsen bei 22° aus Edamer Käse unter anaeroben Bedingungen manchmal eine, manchmal mehrere Arten Stäbchenbakterien, die sich dann durch Plattenkulturen auf Molkengelatine rein züchten lassen. Sie sind fakultativ anaerob, bringen Milch in 10—14 Tagen durch Milchsäuregärung, manchmal auch nicht, zum Gerinnen. Da sie sowohl bei Gegenwart wie Abwesenheit von Laktose wachsen, so kann man sie als fakultative Milchsäurebakterien bezeichnen. Da das Käsebouillonverfahren ein Anreicherungsverfahren ist, das über die Zahl dieser Bakterien im Käse keinen Aufschluß gibt, haben Verff. Schnitte aus Edamerkäse mikroskopisch untersucht und gefunden, daß die Kolonien dieser Bakterien gegenüber denen eines Diplococcus und der echten Milchsäurebakterien im Käse verhältnismäßig an Zahl zurückstehen. Um über den Einfluß der Bakterien auf die Reifung Klarheit zu erhalten, sind zahlreiche Versuchskäse aus aseptisch gewonnener Milch hergestellt worden, die mit den Bakterien geimpft war. Das Ergebnis dieser Versuche war, daß alle geimpften Käse weich wurden, aber weder Geschmack noch Aroma besaßen. Verff. sind daher geneigt anzunehmen, daß Geschmack und Aroma des Edamer Käses Produkte der der Milchsäuregärung vorausgehenden Zersetzungen in der Milch sind. Vielleicht spielen dabei die zu dieser Zeit erzeugten proteolytischen Enzyme eine Rolle, die die Milchsäuregärung überdauern und während der gesamten Reifung fortwirken können. *A. Spieckermann.*

J. Raamot: Beitrag zur Bakterienflora des Edamer Käses. (Dissertation Königsberg 1906; Milchwirtsch. Zentrbl. 1906, **2**, 509—510.) — Verf. hat gefunden, daß die Edamer Käse um so besser waren, je mehr Milchsäure-

bakterien sie enthielten. Die mit der Molke in den Käse gebrachten Milchsäurebakterien vermehrten sich dort und unterdrückten andere Arten. Paraplectrum foetidum Weigm. war in alten Versuchskäsen nicht aufzufinden. Oidium lactis war im Käse schon nach drei Wochen verschwunden. Als Ursache des bitteren Käses wurden Bakterien der Kartoffelbazillengruppe gefunden. *A. Spieckermann.*

E. v. Freudenreich und **O. Jensen:** Über die im Emmentaler Käse stattfindende Propionsäuregärung. (Landw. Jahrbuch der Schweiz 1906, No. 5; Milchwirtsch. Zentrbl. 1906, **2**, 509.) — Die Hauptmenge der Propionsäure wird auf Kosten der durch Milchsäuregärung entstandenen milchsauren Salze durch spezifische Propionsäurebakterien gebildet nach folgender Gleichung:

$$3\,C_3H_6O_3 = 2\,C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Die bei dieser Gärung entstehende Kohlensäure ist die Hauptursache der normalen Lochbildung. Neben dieser Propion- und Essigsäure bildenden Gärung verläuft meist noch eine reine Essigsäuregärung des milchsauren Kalkes durch Propionsäure- und Milchsäurebakterien. *A. Spieckermann.*

L. Marcas und **C. Huyge:** Über den Einfluß des Pepsins auf die Reifung des Herve-(Limburger)-Käses. (Rév. Génér. du Lait 1906, **6**, 25—33.) — Bei seinen Untersuchungen über die Reifung des Limburger-Käses hat Orla Jensen dem Pepsin eine wichtige Rolle zuerteilt. Spallanzani und Bertozzi haben sodann die Wirkung eines Pepsinzusatzes auf die Reifung des Granakäses untersucht, ohne aber zu einem abschließenden Urteil zu gelangen. Verff. haben auf Jensen's Veranlassung die Untersuchungen am Limburger-Käse wieder aufgenommen und Käse mit Lab ohne und mit Zusatz von 0,5, 1,0, 1,5 Teilen Pepsin auf 1000 Teile frischen Käse hergestellt. Die mit Pepsin hergestellten Käse zeigten zum Teil erheblich größere Mengen löslichen Stickstoffes. Doch erfolgte diese Lösung nicht proportional den Mengen Pepsin. Sie tritt besonders in den ersten Wochen der Reifung ein. Verf. schließt aus seinen Versuchen, daß das Pepsin eine bedeutsame Rolle bei der Reifung des Limburger Käses spielt. Dagegen wurden die Pepsinkäse von den Praktikern in bezug auf Aroma, Geschmack, Elastizität nicht gut beurteilt. *A. Spieckermann.*

Ed. v. Freudenreich und **Orla Jensen:** Untersuchungen über die Buttersäuregärung des Schabzieger. (Rév. Génér. du Lait 1906, **6**, 529—535 und 553—559.) — Schabzieger enthält nach früheren Untersuchungen der Verff. so große Mengen Buttersäure, daß man ihre Entstehung auf Buttersäuregärung zurückführen muß. Schabzieger wird aus entrahmter Milch hergestellt, die aber noch nicht so sauer sein darf, daß sie beim Kochen koaguliert. Die Milch wird in einem Kupferkessel zum Kochen erhitzt und langsam mit etwas nicht erhitzter Buttermilch versetzt. Um die Molken zu trennen, wird von neuem erhitzt. Man entfernt den Kessel vom Feuer, entfernt ein wenig Quark, der sich an der Oberfläche abgeschieden („Stichzieger“) und rührt aus, bis sich aller Quark abgesetzt hat. Der Quark wird abgeschöpft und in flachen Gefäßen abkühlen gelassen. Er wird dann in Tonnen unter Steinpressung bei 15—17° drei bis sechs Wochen gären gelassen. Die Molken fließen durch Löcher ab. Dann wird der Quark, in 75 kg-Säcke verpackt, den Schabziegerfabrikanten übersandt. Diese bewahren ihn unter Druck bis zum Augenblick der Weiterverarbeitung, die in besonderen Schabziegermühlen erfolgt, in denen der Quark gemahlen, mit 5% Kochsalz und 2,5% Pulver von Melilotus coerulea versetzt wird. Das Pulver wird dann in konische Holzformen gedrückt. Die Käse werden schließlich in sehr trockenen, gut gelüfteten Kellern langsam getrocknet. — Die bakteriologische Untersuchung des Schabziegers in den verschiedenen Stadien ergab, daß anfangs Milchsäurebakterien (Bacterium lactis acidi, Bacterium aerogenes) überwiegen, nach einiger Zeit neben diesen zahlreiche Buttersäurebakterien auftreten.

Tyrothrix-Arten wurden nie beobachtet. Die Entwickelung der Buttersäurebakterien ist wohl auf die Erhitzung der Milch, nicht auf die andere Zusammensetzung des Schabziegerquarks gegenüber dem des Emmentaler zurückzuführen. Versuche mit Bacterium lactis acidi und der Schabzieger-Buttersäurebakterie ergaben, daß in sterilisierter Milch bei gleichzeitiger Impfung sich beide nebeneinander entwickelten und Buttersäuregärung eintrat, während die Entwickelung des Buttersäurebacillus, wenn er erst in die von dem Milchsäurebacterium schon koagulierte Milch geimpft wurde, zwar nicht ganz unterblieb, aber doch keine Buttersäuregärung mehr einsetzte. Der Schabzieger-Buttersäurebacillus ist schwärmfähig. Die aus jungem Schabzieger gezüchteten Stämme unterscheiden sich in geringem Grade von den aus fertigem Käse gezüchteten. In Milch rufen beide eine lebhafte Buttersäuregärung unter Gasentwickelung hervor, während sie das Casein nicht angreifen. Die flüchtigen Säuren bestehen aus Butter-, Propion- und Ameisensäure. Die Gärkraft des Bacillus aus altem Schabzieger übertrifft erheblich die des aus frischem. *A. Spieckermann.*

Lindet, Ammann und **Brugière:** Die Zusammensetzung der wichtigsten in Frankreich gebräuchlichen Käse. (Rév. Génér. du Lait 1906, 5, 416—418.) — Verff. veröffentlichen folgende Zahlen:

Bezeichnung	Wasser	Fett	Stickstoffhaltige Stoffe	Ammoniak	Asche: unlöslich	Asche: löslich	Fett: Stickstoffhaltigen Stoffen	Löslicher Stickstoff (in % des Gesamt-Stickstoffs)	Ammoniak-Stickstoff (in % des Gesamt-Stickstoffs)
Ziegenkäse	64,8	9,2	17,1	0,13	0,9	4,9	0,5	64,1	6,3
Ramadour (Bayern)	60,4	11,9	19,6	0,30	1,7	3,9	0,6	43,0	17,8
Troyes	58,7	18,6	14,6	0,19	1,1	3,7	1,3	70,8	9,9
Mont d'or	58,7	9,7	25,3	0,08	2,4	1,9	0,4	39,8	4,6
Couloumiers double Crême	57,8	25,0	13,0	0,13	0,5	3,6	1,9	44,4	11,8
Petit Suisse	54,6	35,0	7,3	0	0,5	0,1	4,8	3,2	11,8
Boudon	54,3	23,0	16,1	0,11	0,7	4,3	1,4	32,9	10,6
Camembert	53,8	22,0	17,1	0,23	1,2	3,2	1,3	86,1	14,2
Brie	53,5	22,5	18,0	0,18	0,8	3,2	1,3	58,1	13,1
Reblochon	53,2	20,5	19,3	0,02	1,9	1,8	1,1	27,9	1,8
Couloumiers ordinaire	53,0	21,5	16,9	0,26	0,9	4,8	1,3	60,7	16,0
Münster (Deutschland)	52,4	24,4	15,5	0,19	1,3	3,7	1,6	53,2	12,3
Livarot	52,2	15,0	25,9	0,36	1,5	2,9	0,6	55,9	15,5
Pont l'Evêque	51,0	23,1	17,8	0,13	2,1	1,9	1,3	43,9	8,1
Demi-sel	49,6	34,0	11,8	Spur	0,6	2,4	2,8	12,2	8,1
Holländer	42,6	20,0	23,9	0,02	2,3	3,2	0,8	22,3	2,0
Gorgonzola	41,5	29,0	19,7	0,17	2,2	2,6	1,5	27,2	17,1
Cantal	40,9	29,3	20,5	0,11	2,2	2,6	1,4	46,0	6,2
Marolles	40,3	33,5	20,2	0,32	1,2	3,3	1,7	59,4	14,2
Port-Salut	38,1	24,5	24,8	0,02	3,1	2,2	1,0	20,2	2,3
Roquefort	36,9	29,5	20,5	0,14	1,9	5,1	1,4	47,5	8,9
Gruyère	35,7	28,0	28,9	0,05	3,1	0,4	1,0	22,9	4,7
Parmesan (Italien)	34,0	23,0	35,0	0,14	3,5	1,7	1,6	21,7	9,9
Chester (England)	31,1	32,3	30,9	0,20	2,4	1,3	1,0	30,1	11,4

A. Spieckermann.

H. L. Russell und **E. G. Hastings:** Ein durch eine gasbildende Hefe hervorgerufener Fehler im Schweizer Käse. (University of Wisconsin Agricult. Experim. Station, Bull. No. 128, Sept. 1905.) — Verff. beschreiben eine

schwere Betriebsstörung einer größeren Käserei infolge von Käseblähung durch eine Milchzucker vergärende Hefe. Die Infektion erfolgte durch die sauren Molken, die zur Gewinnung des Butterfettes aufbewahrt wurden und in denen die Hefe sich üppig entwickelt hatte. Ebenso siedelte sie sich in der zur Extraktion der Labmägen benutzten sauren Molke an. Da die Molken den Milch liefernden Farmern wieder zugingen, so war auch die Milch dieser mit der Hefe infiziert. Verff. empfehlen zur Gewinnung des Butterfettes Zentrifugierung der Molken, Verwendung von Kunstlab, Sorgfalt beim Transport der Molken und gründliche Desinfektion aller Räume mit Dampf und 2 %-iger heißer Lauge. *A. Spieckermann.*

Lindet und **L. Ammann**: Beitrag zur Kenntnis der löslichen Eiweißstoffe der Milch. (Bull. Assoc. Sucr. et Distill. 1906/07 **24**, 146—154.) — Vergl. Z. 1907, **14**, 358.

Patente.

Philipp Müller V in Vilbel und **Julius Peters** in Massenheim b. Vilbel: Verfahren zur Herstellung einer Dauernahrung in fester Form, besonders für Säuglinge, aus Buttermilch, Mehl und Zucker. D.R.P. 182276 vom 30. Dezember 1904. (Patentbl. 1907, **28**, 1250.) — Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer besonders für Säuglinge bestimmten Dauernahrung in fester Form aus Buttermilch, Mehl und Zucker nach dem Rezept von de Jager; es bezweckt im wesentlichen, eine besonders leichte Verdaulichkeit der Nahrung herbeizuführen und besteht darin, daß das in bekannter Weise hergestellte Gemisch nach dem vorgeschriebenen wiederholten Kochen kurze Zeit (etwa 10 Minuten lang) bei 100° C in geschlossenen Gefäßen sterilisiert, in diesen hierauf längere Zeit, gewöhnlich etwa 6 Wochen, gelagert und schließlich in bekannter Weise zur Trockne eingedampft wird. Durch die lange Lagerung des sterilisierten Zwischenprodukts wird das Endprodukt viel bekömmlicher, indem, wie auf analytischem Wege festgestellt wurde, während der Lagerung eine Umsetzung der Bestandteile in der Weise eintritt, daß 1. der Rohrzucker in Form eines oder verschiedener Saccharate (wahrscheinlich sehr labiler Natur) und 2. das Eiweiß, Casein, nicht in Form eines neutralen Salzes, sondern als saures Caseinsalz, teilweise auch als freies Casein, also in leicht verdaulicher Form, in der fertigen Nahrung vorhanden ist.

Dr. F. Todtenhaupt in Dessau: Verfahren zur Gewinnung von Kasein und Milchzucker aus der Milch. D.R.P. 184300 vom 28. Juni 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 1612.) — Zur Gewinnung von Casein und Milchzucker aus Milch, insbesondere aus Magermilch, wird das Casein mit schwefliger Säure gefällt und aus den Molken der Milchzucker in bekannter Weise abgeschieden. Am zweckmäßigsten wird in der Weise gearbeitet, daß man gasförmige, schweflige Säure in feinen Strahlen, etwa mittels einer Brausevorrichtung unter stetem Umrühren in die Milch einleitet. Durch die schweflige Säure wird im Gegensatz zu allen anderen bekannten Verfahren das Casein selbst in der Kälte in krümeligem Zustande ausgeschieden, sodaß es leicht abgeschleudert werden kann. Da jedoch die kalte Milch eine weit größere Menge schweflige Säure aufnimmt als zur Fällung des Caseins erforderlich ist, so erwärmt man vor dem Einleiten der schwefligen Säure die Milch auf 50—70°, wodurch die Fällung in wenigen Minuten vor sich geht. Die schweflige Säure wirkt auf das ausgefällte Casein nicht zersetzend, übt aber eine stark antiseptische Wirkung aus, sodaß das abgepreßte Produkt rein weiß und keimfrei ist, sich auch einige Zeit in feuchtem Zustande frisch hält und in solchem versandfähig bleibt. Dieses Fällungsverfahren kommt besonders für die Herstellung von Nahrungs- und Nährmitteln aus Casein in reinem Zustande oder in Verbindung oder gemischt mit den bekannten Zusätzen in Betracht, denn man erhält das Casein hiernach säurefrei, da die von der Fällung dem frischen feuchten Casein noch anhaftenden Spuren schwefliger Säure sich durch einfaches Trocknen bei geringer Erwärmung oder unter Zuhilfenahme eines Vakuums leicht entfernen lassen.

Samuel Felix in Dresden-N.: Verfahren zur Herstellung eines Malzmilchpräparats. D.R.P. 184482 vom 12. November 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 1737.) — Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Malzmilchpräparats, welches den Vorteil aufweisen soll, nur die leicht verdaulichen Bestandteile von Malz und Milch zu enthalten. Das Verfahren besteht in folgendem: Ein stark diastasehaltiges Malz wird im Verhältnis von 100 g zu 100 g Wasser mit 100 g Milch, der 100 g Wasser zugesetzt sind, bei steigenden Temperaturen nach dem Infusionsmaischverfahren vermaischt, wobei man die Enzyme des Malzes bei den günstigsten Temperaturen von 35—70° C auf die Milch einwirken läßt. Die Maischmasse soll die Temperatur von 75° C nicht überschreiten und es wird bei Erreichung dieser Temperatur rasch die Trennung der unlöslichen Bestandteile der Maische durch Filtration vorgenommen. Die so erhaltene Malzmilchwürze wird bei niedrigen Temperaturgraden im Vakuum eingedampft und im Vakuum in trocknen Zustand übergeführt. *A. Oelker.*

Butter, Speisefette und Öle.

J. Marcusson: Zur Theorie der Verseifung. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 3466—3474.) — Nach Lewkowitsch sollen sich in unvollkommen verseiften Fetten Mono- bezw. Diglyceride finden und durch hohe Acetylzahlen nachweisbar sein. Verf. hat die Versuche von Lewkowitsch in abgeänderter Weise wieder aufgenommen, um etwa gebildete Mono- und Diglyceride wenn angängig als solche zu isolieren und dadurch eine neue Stütze für die Theorie der „stufenweisen“ Verseifung zu schaffen. Die Versuchsanordnung war die folgende: Angewendet wurde Olivenöl und Cottonöl; die unvollständig verseifte Masse wurde nach Zusatz von Wasser zunächst in zwei gleiche Teile geteilt. Der eine (a) wurde mit Salzsäure angesäuert, das ausfallende Gemisch von Neutralfett und freien Fettsäuren wurde entsprechend dem Vorgehen von Lewkowitsch direkt acetyliert. Aus dem anderen Teil (b) wurden nach Abstumpfen des überschüssigen Alkalis mit Salzsäure nach dem Vorgehen von Spitz und Hönig die Seifen ausgezogen, das zurückbleibende Neutralfett wurde der Acetylierung unterworfen. In diesem Anteil hätten bei stufenweiser Verseifung infolge Anreicherung der Mono- und Diglyceride höhere Acetylzahlen gefunden werden müssen, als in dem aus a erhaltenen Gemisch von Neutralfett und freien Fettsäuren. Endlich wurden noch aus den vom Neutralfett getrennten Seifen (b) die Fettsäuren abgeschieden und für sich acetyliert. Das erwartete Anwachsen der Acetylzahlen beim Neutralfett konnte in keinem Falle beobachtet werden, vielmehr zeigte das aus a erhaltene Gemisch von Neutralfett und freien Fettsäuren meistens eine noch ein wenig höhere Acetylzahl als das Neutralfett. Die Acetylzahlen der aus den Seifen (b) abgeschiedenen Fettsäuren lagen teils eben so hoch, teils höher als diejenigen des Neutralfettes. Dieses Verhalten deutet nicht auf Gegenwart niederer Glyceride hin, vielmehr scheinen gewisse Veränderungen der Fettsäuren die erhöhten Acetylzahlen zu bedingen. Ein weiterer Versuch wurde in der Kälte ausgeführt, und zwar wurde Olivenöl in einer geschlossenen Stöpselflasche mit konzentrierter wässeriger Natronlauge vom spez. Gew. 1.32 sechs Stunden mittels einer Schüttelmaschine geschüttelt. Auch hier konnte eine Bildung von Mono- oder Diglyceriden nicht nachgewiesen werden. Endlich wurde auch das enzymatische Fettspaltungsverfahren, welches in der Kälte und bei dem denkbar mildesten Eingriff verläuft, benutzt. Hier war, wenn die Hydrolyse tatsächlich stufenweise vor sich geht, die Bildung von Mono- und Diglyceriden in erhöhtem Maße zu erwarten. Zur Ausführung der Spaltung wurde entschälter und gemahlener Ricinussamen verwendet und dieser mit etwas Olivenöl und schwach essigsaurem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Auch bei diesem Versuche wurden keine sehr hohen Acetylzahlen erhalten. Die Acetylzahl des Neutralfettes wurde zwar höher als diejenige des Gemisches von Neutralfett und freien Fettsäuren, sowie die der reinen Fettsäuren gefunden, sie betrug jedoch höchstens 9 Einheiten. Es ist wahrscheinlicher, daß die höheren Acetylzahlen des Neutralfettes durch Anreicherung oxysäurehaltiger Fettbestandteile oder Einweißzersetzungsprodukte bedingt ist. Da die Hydrolyse beim Ranzigwerden der Fette noch weit langsamer verläuft, als bei der enzymatischen Spaltung, so wurden auch ranzige Fette auf Gegenwart von Mono- und Diglyceriden untersucht. In einem bis jetzt vereinzelten Falle und zwar in altem Rüböl wurde ein Diglycerid — das Dieruceïn — gefunden. Für die Theorie der stufenweisen Verseifung hat jedoch dieser Befund keine große Bedeutung; es findet sich nämlich nur in dem mittels Schwefelsäure raffinierten Öle, nicht aber im Rohöl vor. Es ist vielleicht ein bei der Fabrikation infolge der Schwefelsäurebehandlung entstandenes Spaltungsprodukt des Trieruceïns. Zur Prüfung wurde ein jahrelang aufbewahrter, stark ranziger Hammeltalg verwendet. Es wurden Neutralfett und Fettsäuren isoliert; die Fettsäuren waren braun und hinterließen beim Behandeln mit Petroläther merk-

liche Mengen dunkler, unlöslicher Oxysäuren. Das Neutralfett hatte die Acetylzahl 51,1. Diese konnte durch flüchtige Säuren oder durch Mono- bezw. Diglyceride bedingt sein. In ersterem Falle müßte die Acetylzahl der aus dem Neutralfett herstellbaren Fettsäuren gleich Null oder sehr gering sein. Gefunden wurde die Acetylverseifungszahl der wasserunlöslichen Säuren zu 22,9, die Acetylzahl zu 26,8. Die Säuren waren in Petroläther nicht ganz löslich, enthielten also Oxysäuren. Außer wasserunlöslichen Säuren waren im Neutralfett merkliche Mengen wasserlöslicher Säuren enthalten. Ihre Sättigungszahl wurde zu 16,2 ermittelt. Diese Zahl muß zu der Acetylzahl 26,8 der unlöslichen Fettsäuren addiert werden, wenn festgestellt werden soll, ob nur auf die Natur der Säuren (Oxysäuren und wasserlösliche Säuren) die Acetylzahl 51,1 des Neutrafettes zurückzuführen sei. Die Summe ersterer Zahlen ergibt 43,0, die Differenz beträgt 8,1 Einheiten, was eher auf Methodenfehler als auf Gegenwart niederer Glyceride zurückzuführen sein wird. Nach physikalisch-chemischen Untersuchungen von Kremann ist allerdings erwiesen, daß die Hydrolyse der Fette stufenweise verläuft, dies kann nur mit einer solchen Geschwindigkeit erfolgen, daß ein Fassen der Zwischenprodukte unmöglich ist. Die von Lewkowitsch beobachteten hohen Acetylzahlen, ebenso wie die vom Verf. bei alkalischer Spaltung erhaltenen dürften auf Veränderungen der Fettsäuren, durch Sauerstoffaufnahme oder Anhydridbildung zu erklären sein. *A. Hasterlik.*

P. Fenaroli: Gewichtsbestimmmung von Ozon und Ozonzahl von Ölen (Gaz. chim. Ital. 1906, **36**, II, 292—298.) — Die von Molinari und Soncini (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 2735) angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung von Ozon ist nach Verf. auch für Ölsäure und Leinöl anwendbar. Die Absorption wird in einem einfachen Fünfkugelapparat, wie er zu Verbrennungen üblich ist, vorgenommen und zwar bei etwa 10—40° und mit einer Geschwindigkeit von etwa 180 Blasen in der Minute. Man muß aber noch ein Chlorcalcium-Rohr vorlegen, da selbst ein 10 Tage lang im Vacuumexsiccator über Kalk und dann 12 Stunden mit einem trockenen Luftstrom getrocknetes Olein beim Überleiten von 10 l ozonisiertem Sauerstoff noch 4—5 mg an Chlorcalcium abgab. Die Gewichtszunahme entspricht genau der ganzen Addition von Ozon für jede doppelte Bindung. Die Öle geben, wie bereits Molinari und Soncini gezeigt haben, mit Ozon feste oder gelatinöse Ozonide. In der folgenden Tabelle sind die Ozonzahlen einiger Öle angegeben, die wohl als Konstanten Verwendung finden können:

	Jodzahl	Ozonzahl berechnet aus der Jodzahl	Ozonzahl gefunden
Olivenöl	83,8	15,9	15,8; 16,3
Maisöl	114,1	21,6	22,1; 21,1
Leinöl	176,8	33,5	33,4; 34,6
Ricinusöl	86,4	16,3	16,3; 16,1

W. Roth.

H. Droop Richmond: Die Temperaturkorrektur für das Zeiß'sche Butterrefraktometer. (Analyst 1907, **32**, 44—46.) — Der Verf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daß der von Tolman und Munson (Analyst 1902, **27**, 298) vorgeschlagene Faktor 0,000365 zur Korrektur der am Zeiß'schen Butterrefraktometer abgelesenen Brechungsindices Werte gibt, die mehr von der Theorie abweichen als die unkorrigierten Zahlen. Der Verf. hält es überhaupt für richtiger, die Korrektur an der Skalenablesung anzubringen, statt am Brechungsindex. Da dies aber praktisch nicht möglich ist, so würde jedenfalls der Faktor 0,00038 Werte geben, die noch innerhalb der Analysenfehler liegen. Zum Schluß zeigt der Verf. noch, wie man sich eine Korrekturtabelle für alle Berechnungsindices und Temperaturen anfertigen kann. *C. A. Neufeld.*

P. Vieth: Lecithingehalt der Butter. (Bericht des milchwirtschaftlichen Instituts Hameln 1906, 31.) — Im Gegensatz zu den Beobachtungen, daß das bei dem Milchfettbestimmungsverfahren nach Gottlieb gewonnene Butterfett stets Lecithin enthält, wurde nachgewiesen, daß aus Butter abgeschiedenes Butterfett Lecithin höchstens in kaum nachweisbaren Spuren enthält. *C. Mai.*

P. Vieth: Ziegenbutter. (Bericht des milchwirtschaftlichen Instituts Hameln 1906, 31.) — Aus dem am 2. und 3. Tage nach dem Lammen gewonnenen Drüsensekret einer Ziege würde das Fett nach Art des Verfahrens nach Gottlieb abgeschieden und mit folgenden Ergebnissen untersucht: Reichert-Meißl'sche Zahl 28,7, Polenske'sche Zahl 5,2, Verseifungszahl 227,2, mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren 259,7. *C. Mai.*

Rappin und **Grosseron:** Vorläufige bakteriologische Untersuchungen über Butter. (L'Industrie Laitière 1906, **31**, 403; Milchwirtsch. Zentrbl. 1906, **2**, 476—478.) — Verf. hat nach dem Gelatineplattenverfahren Keimzählungen an 43 Proben französischer und amerikanischer Butter vorgenommen, die zwischen Null und mehr als 9 Millionen Keime in 1 g ergeben haben. *A. Spieckermann.*

C. Happich: Läßt sich bakterienfreie Butter bereiten? (Molkerei-Ztg. Berlin 1906, **16**, 412—413.) — Verf. führt in populärer Weise aus, daß die Herstellung bakterienfreier Butter nicht möglich und auch nicht wünschenswert sei, da gewisse Bakterienarten, nämlich die Milchsäurebakterien, für die Haltbarkeit der Butter von größter Bedeutung sind. Er empfiehlt, auch bei der Herstellung der sogen. Pariser Butter (Süßrahmbutter) dem pasteurisierten Rahm unmittelbar vor dem Verbuttern 1/2—1 % Rahmsäurungskultur zuzusetzen, da dieser Zusatz der Butter eine größere Haltbarkeit gibt, ohne ihre spezifischen Eigenschaften in bezug auf Geschmack und Aroma zu beeinträchtigen. Im übrigen weist der Verf. auf die verschiedenen Möglichkeiten der Infektion bei der Bereitung und Verschickung der Butter hin und erteilt praktische Ratschläge für ihre Vermeidung. *A. Spieckermann.*

L. A. Rogers: Schutz der Butter gegen das Verschimmeln in den Fässern. (Rév. Génér. du Lait 1906, **6**, 46.) — Verf. empfiehlt das Paraffinieren der inneren Faßwandung. In das durch Dampf erhitzte Faß wird eine bestimmte Menge auf 121—127° erhitztes Paraffin gegossen und gleichmäßig über die ganze Wandung verteilt. Dieser Überzug verhindert nicht nur das Verschimmeln der Butter, sondern auch das Verdunsten des Wassers der Butter. *A. Spieckermann.*

M. Mansfeld: Brosia-Honigbutter. (19. Bericht der Untersuchungsanstalt des Allgem. österr. Apotheker-Vereines 1906/07, 11.) — Ein so bezeichnetes Präparat war der Hauptsache nach Invertzuckersirup mit etwas Honig und 2 % Butterfett. *C. Mai.*

M. Mansfeld: Mugda-Caramel-Butter. (19. Bericht der Untersuchungsanstalt des Allgem. österr. Apotheker-Vereins 1906/07, 10.) — Ein so bezeichnetes Erzeugnis war eine Mischung aus 17 % Fett, 10 % Rohrzucker, Stärkesirup und Maisstärke. Das Fett besitzt eine Verseifungszahl von 249. Es ist hauptsächlich Cocosfett, dem etwa 10 % eines anderen Fettes beigemischt sind. *C. Mai.*

J. Wauters: Wasser in der Butter, Gehaltsvorschrift und Bestimmung. (Bull. Soc. Chim. Belg., 1906, **20**, 365—373.) — Die mehrfach abgeänderte, augenblicklich in Belgien in Kraft befindliche gesetzliche Deklarationsvorschrift für Butter, die mehr als 18 % Wasser enthält, erfüllt den erstrebten Zweck nicht, sondern begünstigt im Gegenteil den Verkauf von mit Wasser versetzter Butter. Verf. tritt für ein völliges Verbot des Verkaufes derartiger Butter ein und hält ein

Zumischen von Wasser zu Butter für eine ebensogroße Verfälschung wie eine Zumischung von Fremdfetten. Die Wasserbestimmung in einer längere Zeit aufbewahrten Butterprobe darf nicht in der ganzen gemischten Probe erfolgen, sondern es dürfen nur die mittleren Schichten hierfür verwandt werden, da die äußeren Teile durch Verdunstung beträchtliche Mengen Wasser verlieren. Diese Verdunstung kann man bis zu einem gewissen Grade vermeiden durch Aufbewahren der in Pergamentpapier eingewickelten Probe in geschlossenen Gefäßen. *J. Tillmans.*

C. Aschmann und **J. P. Arend:** Direkte Bestimmung des Wassers in Butter und anderen Fetten. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 953.) — Die Methode gründet sich auf eine Beobachtung von Sjollema, darin bestehend, daß die Destillation der Butter mit Xylol es gestattet, das Wasser quantitativ genau zu bestimmen. Nur muß man darauf achten, die Destillation so zu leiten, daß Xylol und Wasser im Kühler nicht als schwertrennbare Emulsion ablaufen, sondern es müssen in der Vorlage die Wassertropfen klar durch die Xylolschicht fallen. Auf die Genauigkeit der Bestimmung haben die Dimensionen des Apparates großen Einfluß, ebenso die Art der Destillation, die anfangs ruhig beginnen und allmählich lebhafter einsetzen kann. Ein Stoßen der Flüssigkeit muß vermieden werden. Der Destillationskolben hat einen Inhalt von 300 ccm. Der etwa 7 cm lange Hals mit einem inneren Durchmesser von 2 cm ist mittels eines eingeschliffenen Glasstopfens direkt an die Kühlröhre angeschlossen. Diese Röhre hat einen inneren Durchmesser von 7 mm und ist am Ausfluß um die Hälfte enger. Die Vorlage besteht aus einer Trichterröhre mit Geißler'schem Hahn. Die Röhre ist in $^1/_{20}$ ccm geteilt und der Trichter hat einen Inhalt von etwa 80 ccm. Vor der Destillation wird die Röhre bis an den Trichter mit Quecksilber gefüllt. 20—25 g Butter, genau abgewogen, werden mit 75 ccm Xylol in den Kolben gebracht und solange zum schwachen Sieden erhitzt, bis der größte Teil des Wassers übergegangen ist. Sodann wird die Destillation lebhafter betrieben, dabei verschwindet der Wasserbeschlag im oberen Teile der Kühlröhre. Um nun auch anhaftende Wassertröpfchen aus der Kühlröhre zu entfernen, wird das Kühlwasser bis auf einige ccm abgesaugt und stets erneuert, damit die Xyloldämpfe fragliche Tröpfchen abspülen können. Dadurch wird aber das Xylol in der Vorlage etwas getrübt. Die Destillation nimmt 20—25 Minuten Zeit in Anspruch. Nach einigen Stunden ist das Xylol in der Vorlage klar. Man läßt das Quecksilber so weit aus der Meßröhre ausfließen, bis das Wasser vollständig in derselben gesammelt ist und die Oberfläche am Nullpunkt steht. Um etwa anhaftende Wassertröpfchen zu entfernen, die sich an der Trichterwand ansetzten, stößt man sie mit einer Federfahne, die vorher in Xylol getaucht wurde, abwärts. Das Volumen des Wassers wird bei 15° C abgelesen und in Gewichtsmengen übertragen. Eine geringe, für den praktischen Gebrauch unwesentliche Menge Wassers entzieht sich jedoch der Bestimmung. *A. Hasterlik.*

A. Froehner: Butterfettbestimmung. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1250.) — Zur Bestimmung des Fettes in der Butter werden hauptsächlich zwei Methoden angewendet, die Extraktion im Soxhlet-Apparat und die Ausschleudermethode nach Gerber. Die erstgenannte Methode ist genau, aber zeitraubend, die andere bequem, aber nicht völlig genau. Für eine rasche und praktisch hinlänglich genaue Bestimmung eignet sich ein Verfahren, dem die Gottlieb-Röse'sche Milchfettbestimmung als Grundgedanke dient. Man kann die Nichtfettstoffe der Butter durch Erwärmen mit Ammoniaklösung auf 75° in eine schwach opalisierende homogene Lösung überführen, der man durch Schütteln mit Äther und Benzin, das teils suspendierte, teils darauf schwimmende Fett quantitativ entziehen kann. Die beiden Flüssigkeiten scheiden sich dabei in scharfer Trennungsfläche, ihre Volumina lassen sich in graduiertem Gefäß sicher ablesen. Durch Verdunstenlassen eines abgeheberten Teiles der Fettlösung kann man den Fettgehalt ermitteln. Ammoniakseifen bilden sich nicht. Un-

angenehm ist nur das Arbeiten mit einem stark Ammoniak enthaltenden Äther-Benzin. Statt Ammoniak kann man auch einfach Wasser verwenden, allerdings erhält man dann nicht klare wässerige Lösungen und Flocken an der Flüssigkeitsgrenze. Man kann aber die Volumina der Flüssigkeiten in einem blinden Versuch ermitteln, dessen Resultat bezüglich des ätherischen Teiles um den Fettgehalt zu vermehren ist. Anfangs wurde das Ausschütteln des Fettes in dem von E. Bieter beschriebenen Apparat (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 531) vorgenommen, da dann ein Verdunsten der Flüssigkeiten ausgeschaltet ist. Später wurde in diesem Apparat nur der blinde Versuch gemacht; für die Proben selbst wurden einfache 100 g fassende Medizinflaschen verwendet. Die Arbeitsweise ist die folgende: 0,5—1 g Butter werden in einem beiderseits offenen Stück Glasrohr sehr genau abgewogen, in der Flasche mit 10 ccm Wasser bei gleichmäßiger Wärme ausgeschmolzen, 10 ccm Alkohol zugefügt und darauf mit 25 ccm Äther und 25 ccm Benzin tüchtig durchgeschüttelt. Der blinde Versuch ergab Gesamtvolumen 68,5 ccm, wässerige Schicht 16,2 ccm, Äther-Benzin 52,3 ccm. Ist die gewogene Butter = m, der Rückstand von 25 ccm der Äther-Benzinlösung = n, so ergibt sich der prozentuale Fettgehalt zu $\frac{100\,n\,(52{,}3 + 2\,n)}{25\,m}$. In der wässerigen Schicht kann man durch Titration mit Silbernitrat den Gehalt an Chlornatrium ermitteln. Arbeitet man immer im gleichmäßig temperierten Raume und mit den gleichen Reagentien, dann kann man auf die jeweilige Anstellung eines blinden Versuches verzichten. Läßt man die Buttermenge innerhalb eines Dezigramms schwanken, so kann man die Konstante $\frac{52{,}3 + 2}{25}$ ermitteln. *A. Hasterlik.*

Gaetano Cornalba: Über die Bestimmung von Fett in der Butter. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1906, **39**, 119—122.) — Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Fettes und der Bestimmung nach Gerber fand Verf. in 9 Fällen Differenzen zwischen 1,21—2,96 % d. h. die Gerber'sche Methode liefert im Durchschnitt etwa 2 % höhere Zahlen als die Gewichtsmethode. Zur Kontrolle des Betriebes kann daher die Gerber'sche Methode nicht dienen. *W. Roth.*

L. Vandam: Über die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur von Butter in Alkohol von 99,1 Gewichtsprozenten. (Bull. Soc. Chim. Belg., 1906, **20**, 374—381.) — Verf. wiederholt auf Aufforderung Crismer's seine an anderer Stelle über diesen Gegenstand veröffentlichte Arbeit (Z. 1907, **13**, 195) in etwas ausführlicherer Form. *J. Tillmans.*

L. Crismer: Bestimmung der Dichte von absolutem Äthylalkohol und Anwendung bei der Butteranalyse. (Bull. Soc. Chim. Belg., 1906, **20**, 382—385.) — Verf. hat zwei Verfahren angegeben, um schnell den Wassergehalt eines absoluten Handelsalkohols zu bestimmen: 1. Man bestimmt genau die Dichte mit Hilfe des Pyknometers und des Thermostaten und bestimmt ferner die kritische Lösungstemperatur mit Petroläther. In diesen beiden Werten besitzt man einen Punkt der Kurve der kritischen Lösungstemperatur des Petroläthers mit Alkoholen von verschiedenem Wassergehalt. Man zieht dann durch diesen Punkt eine Parallele zu der von Crismer empirisch mit Alkohol, dem 25-mal kleine Wassermengen zugefügt wurden, festgestellten Kurve und kann aus dieser neuen Kurve bei einem Alkohol von unbekanntem Wassergehalt mit Hilfe der mit demselben Petroläther festgestellten kritischen Lösungstemperatur sofort den zugehörigen Wassergehalt ablesen. 2. Man entwässert mit gebranntem Kalk oder gebrannter Kreide einen absoluten Alkohol des Handels so lange, bis die von Zeit zu Zeit bestimmte kritische Lösungstemperatur mit Petroläther konstant ist. Zu diesem Alkohol fügt man mehrfach gewogene Mengen Wasser, bestimmt jedesmal die kritische Lösungstemperatur mit demselben Petroläther und er-

hält so direkt eine Reihe von Punkten der obigen Kurve. Verf. bespricht dann die von Vandam bei Anwendung der ersten Methode mit der Kurve des Verf.'s erhaltenen Differenzen (Z. 1907, **13**, 195) und ist der Ansicht, daß sich diese aus einer Verschiedenheit des angewandten Petroläthers erklären. Er führt ferner die neuerdings von Winkler (Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1905, **38**, 3612—3616) und Peter Klason und Evert Norlin (Arkiv för Kemi **2**, Heft 3; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1480) veröffentlichten Arbeiten über die Dichte von Alkoholen an. An den Versuchsanordnungen dieser Autoren hat er verschiedene Aussetzungen zu machen und kommt zu dem Schluß, daß eine Ungenauigkeit der Dichtigkeitstabellen Mendelejeff's durch diese Arbeiten keineswegs erwiesen ist. *J. Tillmans.*

F. W. Harris: Der Nachweis von Cocosfett in Butterfett. (Analyst 1906, **31**, 353—360.) — Der Verf. hat die verschiedenen in neuerer Zeit vorgeschlagenen Methoden zum Nachweise und zur Bestimmung des Cocosfettes in Butterfett einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Die Bömer'sche Phytosterinacetatprobe ist nach seinen Ergebnissen bei positivem Ausfall wertvoll zur Stützung der anderen Verfahren, immerhin ist dabei auf den an sich geringen Gehalt des Cocosfettes an Phytosterin Rücksicht zu nehmen. Das Verfahren von Juckenack und Pasternack wurde an 70 Proben geprüft; die dabei gefundenen Werte für die „Differenz" bewegten sich in etwas weiteren als den von diesen Autoren angegebenen Werten, nämlich zwischen — 4,9 und + 6. Der Verf. schließt daraus, daß dieses Verfahren zum Nachweise von weniger als 15 % Cocosfett in Butterfett unbrauchbar ist. Die von Jensen und Kirschner vorgeschlagenen Methoden, die auf der Unlöslichkeit des Silbersalzes der Caprylsäure beruhen, gaben keine befriedigenden Resultate. Von den auf dem Verhältnis der löslichen zu den unlöslichen flüssigen Säuren basierten Verfahren von Muntz und Coudon und von Polenske wurde das letztere eingehend geprüft. Bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen liefert es sehr befriedigende Ergebnisse und läßt einen Zusatz von 10 % Kokosfett mit Sicherheit erkennen. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, daß sich die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl mit ihm verbinden läßt. Der Verf. weist noch auf den Einfluß der Fütterung mit Cocoskuchen hin. Die Butter von so ernährten Kühen unterscheidet sich von einem Butter-Cocosfettgemisch meist nur durch die Abwesenheit von Phytosterin, welche durch den Schmelzpunkt des Acetats erwiesen wird. *C. A. Neufeld.*

J, Bellier: Verfahren zur Butteruntersuchung. (Annal. chim. analyt. 1906, **11**, 412—424.) — Verf. erinnert an ein von ihm im Jahre 1890 veröffentlichtes Butteruntersuchungsverfahren, welches darauf beruht, daß bei Einwirkung von Magnesiumsalzen auf eine völlig neutrale, wässerige Lösung der verseiften Fette, die nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren unlöslich abgeschieden werden, während die flüchtigen Fettsäuren, ob löslich oder unlöslich, in Lösung bleiben. Dieses Verfahren, das Verf. eingehend beschreibt, kann nach seiner Ansicht den Nachweis von Cocosfett und Margarine mit derselben annähernden Genauigkeit führen, wie die sonstigen, heute üblichen Verfahren, wohingegen nach der folgenden, von ihm ausgearbeiteten, neuen Methode noch ein Zusatz von 5 % und weniger Cocosfett, sei es in Butter, sei es in Margarine oder Schmalz nachgewiesen werden könne: In einem Erlenmeyer-Kolben von 50—75 ccm Inhalt wird 1 g Butter genau abgewogen und mit 5 ccm alkoholischer Kalilauge in üblicher Weise verseift. Man bestimmt die Köttstorfer'sche Verseifungszahl und gibt, nachdem man mit $^1/_{10}$ N.-Alkali die Flüssigkeit eben rosa gefärbt hat, unter Umschütteln 20 ccm Kupferlösung hinzu (21,85 g chemisch reines, frisch umkrystallisiertes Kupfersulfat und etwa 50 g Natriumsulfat in 1 l.). Dadurch werden die nichtflüchtigen und flüchtigen unlöslichen Fettsäuren gefällt, während die löslichen flüchtigen Fettsäuren in Lösung bleiben. Man erwärmt

auf 50°, wobei der Niederschlag sich zusammenballt. Nach vollständigem Erkalten filtriert man durch ein tariertes, getrocknetes Filter. Zum klaren Filtrat gibt man einige Tropfen Kupferlösung. Bleibt die Flüssigkeit klar oder trübt sie sich nur ganz schwach, so liegt Butter ohne oder mit Zusatz von Schmalz oder Margarine, aber kein Cocosfett vor. Tritt eine schwache Trübung ein, die sich schnell vermehrt, so bedeutet dies Anwesenheit von Cocosfett nicht über 10%. Tritt sofort ein sehr reichlicher Niederschlag auf, so ist auf Anwesenheit von Cocosfett in großer Menge zu schließen. Beim Klarbleiben der Flüssigkeit kann man sofort den Niederschlag auf dem Filter auswaschen, in den anderen Fällen gibt man einen Überschuß von Kupferlösung zum Filtrat, filtriert und wäscht bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion im Filtrat (etwa 200 ccm) aus. Man trocknet das Filter bei 100° und wägt. Butter gibt ein Gewicht des Rückstandes von ungefähr 0,99 g, Margarine, Cocosfett und Schmalz geben ein solches von 1,05—1,06 g. Man verascht dann in einer Porzellanschale. Reine Butter, Schmalz und Margarine geben ungefähr 0,141—0,142 g und Cocosfett 0,177—0,178 g Kupferoxyd. Aus diesen eng begrenzten Zahlen schließt nun Verf. folgendes: Wenn die Zahl für fettsaures Kupfer nicht erheblich von 0,99 abweicht und die Zahl für Kupferoxyd in der Nähe von 0,142 g liegt, so ist die Butter rein. Wenn das Gewicht des fettsauren Kupfers 0,99 g nicht erheblich übersteigt, dagegen die Zahl für Kupferoxyd 0,142 g beträchtlich übersteigt, so ist wenig Cocosfett vorhanden. Wenn beide Zahlen erheblich überschritten werden, so ist viel Cocosfett vorhanden und unter Umständen auch Margarine. Wenn das Gewicht der Kupfersalze 0,99 g erheblich übersteigt, das des Kupferoxyds aber bei 0,142 g liegt, so ist Schmalz oder Margarine vorhanden. Verf. geht dann sogar soweit zu behaupten, daß unter Zugrundelegung der genannten Zahlen der Cocosfettzusatz prozentual berechnet werden könne, da jede Vermehrung des Kupferoxyds gegenüber der Normalzahl von 0,142 g um 0,00036 g ein Prozent Cocosfett anzeige. Im Filtrat der Kupferlösung kann man noch die Reichert-Meißl'sche Zahl bestimmen, da die löslichen flüchtigen Fettsäuren nicht gefällt sind. *J. Tillmans.*

Lucien Robin: Nachweis der Verfälschung von Butter mit Cocosfett und Oleomargarin. (Annal. chim. analyt. 1906, **11**, 454—462.) — Man wägt in einem Meßkolben von 150 ccm Inhalt 5 g der geschmolzenen, gut filtrierten Butter ab, gibt 25 ccm alkoholische Kalilauge hinzu (100 ccm absol. Alkohol und 16 ccm Kalilauge von 60%), verseift am Rückflußkühler, gibt 17 ccm destilliertes Wasser hinzu und titriert mit alkoholischer (56,5°) 1/2 N.-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphtalein zurück. Gleichzeitig führt man einen blinden Versuch aus. Man fügt soviel Alkohol von 56,5° hinzu, daß die Flüssigkeit noch 3—4 ccm vom Halse entfernt bleibt und kühlt durch Rühren des Gefäßes in einer Schale mit kaltem Wasser ab, wodurch die Fettsäuren emulsionsartig erstarren. Nach mehrfachem Umschütteln bringt man auf 15°, füllt mit Alkohol (56,5°) auf 150 ccm auf, mischt und filtriert durch ein Faltenfilter. In der filtrierten Flüssigkeit bestimmt man: 1. Die Acidität mit 1/10 N.-Kalilauge und drückt sie in ccm 1/10 N.-Kalilauge für 1 g Butterfett aus. 2. Man kocht 50 ccm auf dem Wasserbade auf 15 ccm ein, filtriert die ausgeschiedenen Fettsäuren, wäscht mit Wasser aus, löst in Alkohol, titriert mit 1/10 N.-Kalilauge und findet so die in Wasser unlöslichen Fettsäuren, die man ebenfalls in 1/10 N.-Kalilauge für 1 g Butter angibt. Die in Wasser löslichen Fettsäuren ergeben sich aus der Differenz. Eine Butter ist mit Cocosfett verfälscht, wenn 1. die Zahl für die in Wasser löslichen Fettsäuren kleiner ist als 5,92 und die Zahl für $\frac{\text{wasserunlösliche Fettsäuren}}{\text{wasserlösliche Fettsäuren}} \times 10$ (P) mindestens 13 ist. 2. Wenn, welches auch immer die Zahl für wasserunlösliche Fettsäuren sei, die Summe von P und der Zahl für alkohollösliche Fettsäuren höher als 30 ist. Die Menge des Cocosfettzusatzes

berechnet sich wie folgt: P = 13—15 10% Cocosfett; P = 15—20 15% Cocosfett; P = 20—25 20% Cocosfett; P = 25—30 25% Cocosfett. — Eine mit Margarine versetzte Butter gibt für wasserlösliche Fettsäuren eine Zahl unter 5,92 und ein P weit unter 13. Reine Butter hat für wasserlösliche Fettsäuren im Mittel 6,15, wonach dann der Margarinezusatz berechnet werden kann. Bei gleichzeitigem Zusatz von Margarine und Cocosfett in gleichen Mengen unter 15% ersieht man aus den Zahlen in der Hälfte der Fälle den Cocosfett-, in der anderen Hälfte den Margarinezusatz; über 15% ist es fast immer das Cocosfett, was in die Erscheinung tritt. Verf. führt eine Anzahl von Belegzahlen an und hat von fremder Hand Butter mit Cocosfett und Margarine mischen lassen; die Untersuchung nach dem vorstehenden Verfahren ergab stets die Anwesenheit der Fremdfette in der ungefähren Höhe des wirklich gemachten Zusatzes. *J. Tillmans.*

Napoleone Passerini: Über die Menge von Kupfer, die sich im Öl findet, das von mit Kupferkalkbrei behandelten Oliven stammt. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1905, **38**, 1033—1038.) 100 ccm des betreffenden Öles wurden in einer Platinschale behufs Bestimmung des Kupfers eingeäschert, wobei nur ganz unbedeutende Verluste an Kupfer eintreten können. Analysen von 18 Ölen, die zum Teil auch von Oliven stammten, die nicht mit Kupferkalkbrei (0,5—1%) behandelt waren, ergaben sämtlich einen Kupfergehalt von höchstens 0,5 mg pro kg. Olivenöl enthält danach Kupfer als normalen Bestandteil, aber im Verhältnis weniger, als andere Nahrungsmittel, die aus dem Pflanzenreich stammen. Irgend eine schädliche Bedeutung für den tierischen Organismus hat die Kupfermenge, die sich im Olivenöl findet, nicht und vor allem ist die Behandlung der Bäume mit Kupferkalkbre ohne Einfluß auf den Kupfergehalt der Oliven. *W. Roth.*

R. Thomson und **H. Dunlop:** Über die Untersuchung von Olivenöl, Leinöl und anderen Ölen. (Analyst 1906, **31**, 281—284.) — Die Verff. haben eine Anzahl verschiedener Öle von authentischer Herkunft in ihrer Zusammensetzung untersucht, und dabei an Stelle der Hübl'schen die Wijs'sche Methode zur Bestimmung der Jodzahl angewandt. Die letztere schwankt bei den echten Olivenölen (13 Proben) zwischen 81 und 89. Bei den untersuchten Leinölen und Lebertranen fällt und steigt die Refraktometerzahl zugleich mit der Jodzahl, während dieser Zusammenhang sich beim Olivenöl nicht feststellen läßt; die Verff. erklären dies durch die Anwesenheit von freien Fettsäuren, welche das Brechungsvermögen herabsetzen. Bei Leinöl erhält man mit dem Wijs'schen Verfahren viel höhere Jodzahlen als mit dem Hübl'schen; bei Anwendung des ersteren ist bei diesem Öl eine unter 180 liegende Jodzahl verdächtig. Die Verff. weisen noch auf die auffallende Ähnlichkeit des Leinöls mit gewissen Lebertranen in Jodzahl, Brechungsindex, Verseifungszahl und Gehalt an unverseifbarer Substanz hin; nur das spezifische Gewicht des ersteren ist bedeutend höher. *C. A. Neufeld.*

A. Windaus: Über Cholesterin. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **40**, 257—262.)

J. Mauthner: Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. I. Über Anlagerung von Chlorwasserstoff. (Monatsh. f. Chemie 1906, **27**, 305—314; Chem. Zentrbl. 1906, II, 493.)

Mehle und Backwaren.

L. Guignard: Die Blausäurebohne, (Phaseolus lunatus). Historische, botanische und chemische Studie. Neues Verfahren zum Nachweise von Blausäure. (Bull. Scienc. Pharm. 1906, **13**, 401—418.) — Die Arbeit bildet den Schluß zu den 3 vorhergehenden Abhandlungen des Verf.'s (**Z.** 1906, **12**, 561 u. 1907, **14**, 417) über diesen Gegenstand. Die Menge der in den verschiedenen Varie-

täten der Blausäurebohne vorkommenden Blausäure war nach den sehr zahlreichen Untersuchungen großen Schwankungen unterworfen. Die mitgeteilten Zahlen bewegen sich zwischen 0,004 und 0,312 g für die einzelnen Samen. Durch Behandlung der Samen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wird ein Teil ($^1/_{20}$—$^1/_5$) der insgesamt vorhandenen Blausäure gebildet. In 2 %-igem Salzwasser bildet sich nur eine geringe Blausäuremenge. Durch einstündiges Kochen wird den Samen die Hälfte, durch $1^1/_2$—2-stündiges Kochen $^3/_4$ ihres Glycosids entzogen. Unter bestimmten Bedingungen im Autoclaven behandelt, geben die Samen beim Behandeln mit Wasser die gesamte Menge der vorhandenen Blausäure ab. Das Ferment wird demnach durch die Behandlung im Autoclaven nicht zerstört. Verf. hat ferner eine Anzahl von Versuchen über die Einwirkung der Fermente des Verdauungskanals auf die Samen ausgeführt. Es scheint danach, daß die Pankreas- und Zwölffingerdarm-Sekretionen ein dem Emulsin analog wirkendes Ferment enthalten. Ein vorzügliches Reagens auf Blausäure bereitet Verfasser wie folgt: Er tränkt Filtrierpapier mit einer 1 %-igen Pikrinsäurelösung und nach dem Trockenen mit einer 10 %-igen Natriumcarbonatlösung. Zur Ausführung der Prüfung bringt man die zu untersuchende Substanz in ein Reagensröhrchen, fügt Wasser hinzu und hängt einen Streifen des gelben Papieres in den Hals. Bei Gegenwart von 0,05 mg Blausäure hat das Papier nach 12 Stunden, bei Gegenwart von 0,02 mg Blausäure nach 24 Stunden eine rot-orange Färbung angenommen. Bei größeren Mengen Blausäure entsteht eine rote Farbe. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen und Versuche über die Blausäurebohne faßt Verf. wie folgt zusammen: 1. Alle wilden und kultivierten Varietäten von Phaseolus lunatus enthalten einen blausäurebildenden Körper, der von einem Ferment begleitet ist, das diesen Körper stets zersetzt, wenn der zerstückelte oder gepulverte Samen mit Wasser zusammengebracht wird. 2. Der Gehalt an Blausäure schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen. Während er in der kultivierten Pflanze oft bis auf Spuren reduziert ist, erhebt er sich bei der wilden Pflanze, insbesondere den Javabohnen zu beträchtlicher Höhe. 3. Bei den Javabohnen wird durch Kochen mit Wasser der blausäurehaltige Körper zum größten Teil gelöst, ohne zerstört zu werden. 4. Verschiedene Fermente des Verdauungskanals oder des Blutes spalten das Glycosid unter Bildung von Blausäure. 5. Die hauptsächlich im Handel befindlichen roten und weißen Birma-Bohnen scheinen keine Unglücksfälle verursacht zu haben. Die Blausäuremenge scheint hier 0,02 % nicht zu übersteigen. *J. Tillmans.*

Kohn-Abrest: Über die Cyanwasserstoff liefernden Stoffe von Phaseolus lunatus. (Compt. rend. 1906, **143**, 181—184.) — Aus 1,5 kg Javaerbsen erhielt Verf. durch Ausziehen mit Alkohol, Reinigen des Auszuges mit Bleiessig und Ausschütteln mit siedendem Essigäther 5 g einer krystallinischen Masse, die nach dem Ausziehen mit Äther durch fraktionierte Krystallisation aus Essigäther drei Körper lieferte vom Schmelzpunkt: A 132—134°, B 125—129°, C 118—119°. A besteht aus feinen Nadeln, B hauptsächlich aus langen Täfelchen. C ist viel stärker gefärbt als die beiden anderen. Alle drei sind sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigäther, sehr wenig löslich in Äther, wenig löslich in Chloroform und Petroläther. Durch Säuren sowie durch aus den Javaerbsen ausziehbares Ferment werden sie gespalten in Glykose und Cyanwasserstoff. Die drei Körper sind wahrscheinlich nicht einheitlich, sondern Mischungen zahlreicher Glykoside, die Cyanwasserstoff abspalten, und von denen es so viel gibt wie Varietäten von Phaseolus lunatus. *G. Sonntag.*

Gastine: Neues Verfahren zur mikroskopischen Untersuchung der Mehle und Nachweis von Reismehl in Getreidemehl. (Annal. chim. analyt., 1906, **11**, 281—283.) — Man bringt auf einen Objektträger 2 Tropfen einer Farblösung (0,05 g grüne, blaue, gelbe oder braune Anilinfarbstoffe in 100 ccm 33 %-igem

Alkohols) und verreibt darin eine kleine Menge des zu untersuchenden Mehles. Man erwärmt auf 28—30° auf einer der unteren Etagen der Wärmetafel von Malasez. Wenn das Wasser verschwunden ist, steigert man die Temperatur auf 50°. Nach einigen Minuten bringt man auf 110—130°, gibt einen Tropfen Cedernöl oder Canadabalsam hinzu, deckt ein Deckglas auf, läßt erkalten und untersucht das Präparat unter dem Mikroskop. Bei dieser Art der Behandlung treten die Unterschiede im anatomichen Bau der Stärkekörner und sonstigen Gewebeelemente der verschiedenen Getreidearten sehr charakteristisch hervor. *J. Tillmans.*

Eug. Collin: Nachweis von Reismehl in Getreidemehl. (Annal. chim. analyt., 1906, **11**, 446—453). — Verf. bespricht zunächst die bei der mikroskopischen Untersuchung hervortretenden Verschiedenheiten von Reismehl und anderen Getreidemehlen und geht dann auf das von Gastine angegebene Verfahren (vergl. vorstehendes Ref.) ein, das er nachgeprüft hat und für viel komplizierter und weniger praktisch hält als ein anderes, im Laboratorium des Pariser Bäckersyndikats und dem Laboratorium des Handelsministeriums angewendetes Verfahren, welches wie folgt ausgeführt wird: Aus 33,33 g Mehl und 17 g Wasser wird ein Teig bereitet, den man mit fließendem Wasser über Sieb No. 120 auswäscht. Das Waschwascher gibt man in ein konisches Gefäß, das ungefähr 750 ccm faßt. Nach 12-stündiger Ruhe hat sich ein aus 3 Schichten bestehender Bodensatz gebildet. Die Schichten werden einzeln untersucht: Die oberste, weiße Schichte besteht aus mittleren und kleineren Stärkekörnern, die mittlere, graue oder gelb-graue enthält neben Stärke die Elemente der Kleie und des Embryos, die unterste, sehr weiße ist fast nur aus großen Stärkekörnern zusammengesetzt. Bei Gegenwart von Reismehl finden sich die zusammengesetzten Stärkekörner des Reises in der Mittelschicht, während der Gries sich auf dem Boden des Gefäßes findet. Verf. verwendet Sieb No. 250, bei dessen Anwendung die zusammengesetzten, großen Reiskörner, Griesbestandteile und Gewebselemente auf dem Sieb verbleiben, während die kleinen zusammengesetzten Reiskörner, und die großen Getreidekörner das Sieb passieren. Der auf dem Sieb befindliche Rückstand wird mit Wasser auf ein Uhrglas gebracht und dann mikroskopisch geprüft. *J. Tillmans.*

Armin Röhrig: Zwieback. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1906, 30.) — Die Untersuchung verschiedener Zwiebacksorten hatte folgendes Ergebnis:

Bezeichnung	Wasser %	Asche %	Phosphorsäure %	Stickstoff-Substanz %	Fett %	Reaktion auf Sesamöl
Hermann's Nährzwieback	8,56	0,55	0,26	7,43	8,50	schwach positiv
Opel's Nährzwieback	10,85	3,86	0,96	9,84	1,10	negativ
Emmerling's Nährzwieback	9,64	1,10	0,32	10,06	5,32	„
Wöchtler's verbesserter Kindernährzwieback	11,60	1,44	0,31	8,75	7,85	schwach positiv
Liebensteiner Stahlzwieback	10,84	0,88	0,17	9,62	8,50	negativ
Eberhardt's Nährzwieback	11,40	0,77	0,27	10,06	10,00	„
Kloos' Nährzwieback	10,40	0,75	0,25	8,75	5,58	„
Friedrichsdorfer Nährzwieback	11,37	0,52	0,21	9,19	3,05	„

C. Mai.

A. Schmid: Paidol. (Jahresbericht des thurgauischen kantonalen Laboratoriums 1906, 9.) — Ein so bezeichnetes, als Kindermehl angepriesenes Erzeugnis,

bestand aus unaufgeschlossenem Weizengries, der sich von gewöhnlichem Weizengries nur durch feinere Mahlung unterschied. *C. Mai.*

A. Schmid: Pflanzenfleisch. (Jahresbericht des thurgauischen kantonalen Laboratoriums 1906, 9.) — Ein so bezeichnetes Pulver bestand aus Linsenmehl und Kochsalz. *C. Mai.*

F. Schaffer: Gefärbtes Brot. (Bericht des Kantons-Chemikers Bern 1906, 4.) — In einem Brot waren tief rote Flecken entstanden, die beim Behandeln mit verdünnten Alkalien nicht entfärbt wurden. Es stellte sich heraus, daß der Farbstoff von der roten Zeichnung der Mehlsäcke herrührte, wozu Eosin verwendet worden war. *C. Mai.*

O. v. Czadek: Artopan, ein neues Hilfsmittel im Bäckereibetrieb. (Zeitschr. landwirtsch. Versuchsw. Österreich 1907, **10**, 86—87.) — Artopan, das als Hefennahrung bezeichnet wird, besteht im wesentlichen aus einem Gemenge von Zucker und phosphorsauren Salzen; es enthält etwa 80% Zucker und 7$^1/_2$% Phosphorsäure; von letzterer sind 2% in Wasser löslich. Daraus berechnen sich etwa 3% einbasisches und 17% zweibasisches Kalkphosphat. Nach zwei im Vergleich mit der sog. Meißl'schen Nährlösung (400 g Zucker, 25 g saures phosphorsaures Ammon, 25 g saures phosphorsaures Kali) und mit Zucker angestellten Versuchen, die jedoch noch der praktischen Erprobung bedürfen, scheint der Wert des Artopans kaum höher angeschlagen zu sein, als der einer äquivalenten Menge reinen Zuckers. *A. Bömer.*

A. Piutti und **G. Bentivoglio:** Über die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff zum Nachweis von sanitätsgesetzlich verbotenen Farbstoffen in Teigwaren. (Gaz. chim. Ital. 1906, **36**, II, 385—391.) — Die Verwendung von Martiusgelb, Metanilgelb, Viktoriagelb und Pikrinsäure ist in Italien seit 1888 verboten, doch gelingt wohl der Nachweis eines dieser Farbstoffe, aber nicht ihrer Gemische nach den bisher bekannten Methoden. In der Praxis werden aber heute zum Färben der Teigwaren vielfach Gemische von Naphtholgelb S mit Martiusgelb oder Tropäolin benutzt, oft unter Zusatz von Natriumsulfat. Zum Nachweis derartiger Farbstoffgemische macht Verf. 50 g Teig in 500 ccm kochendem Wasser mit 2 ccm konz. Ammoniak alkalisch, kocht etwa 40 Minuten mit 60—70 ccm Alkohol, filtriert nötigenfalls über Watte, säuert mit 2—3 ccm verdünnter Salzsäure an and kocht mit 5—6 Strähnchen von etwa je $^1/_2$ g entfettteter Wolle. Man wäscht diese wiederholt mit Wasser, kocht mit ammoniakalischem Wasser, säuert dieses mit Salzsäure an und schlägt die Farbe auf 9 Wollfäden nieder, die man wieder mit sehr verdünntem Ammoniak extrahiert. Der gelbe Verdampfungsrückstand des Extraktes gibt mit Wasser eine klare Lösung der betreffenden Farbstoffe. Man muß beim Trocknen des Rückstandes möglichst die Bildung unlöslicher Häutchen vermeiden, die etwa entstandenen abfiltrierten und auf Metanilgelb mit verdünnter Salzsäure und auf Pikrinsäure mit Schwefelammonium prüfen; 1 ccm der wässerigen gelben Lösung wird sodann auf eine Nitrogruppe enthaltende Farbstoffe in der Weise geprüft, daß man mit Zinnchlorür unter Zusatz von etwas Ätzkali oder besser Natrium- oder Kaliumäthylat unvollständig reduziert. Tritt keine Rötung — Gegenwart von eine Nitrogruppe enthaltenden Farbstoffen — mit Natriumäthylat oder Violettfärbung — Gegenwart von Metanilgelb — mit einer verdünnten Säure ein, so ist keine weitere Prüfung erforderlich. Anderenfalls wird die ganze Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und kräftig mit Tetrachlorkohlenstoff durchgeschüttelt. Dabei gehen, wie das nachfolgende Schema anzeigt, Martius- und Viktoriagelb in den Tetrachlorkohlenstoff über und können, ebenso wie die in der Lösung verbleibenden Farbstoffe, besonders nachgewiesen werden. Die Methode ist selbst bei Gegenwart der sämtlichen angeführten Farbstoffe verläßlich.

Tetrachlorkohlenstoff (aus der essigsauren Lösung der Farbstoffe).

Löst ohne Färbung

Martiusgelb — Viktoriagelb

Gehen wieder mit wässerigem Ammoniak in Lösung.
Ein Teil der Flüssigkeit gibt mit

a) Zinnchlorür + Ammoniak einen rosafarbigen Niederschlag → Martiusgelb

b) Zink + Salzsäure eine rosa gefärbte Flüssigkeit → Viktoriagelb

In der Lösung verbleiben

Metanilgelb — Pikrinsäure — Naphtholgelb S

Man verdampft auf dem Wasserbade, nimmt mit Wasser auf und teilt in 3 Teile

I. Gibt mit Salzsäure Violettfärbung → Metanilgelb (Tropaeolin G)

II. Gibt mit Schwefelammonium eine rotbraune Färbung → Pikrinsäure

III. Reduziert mit Zink + Ammoniak, dann mit Zink + Salzsäure; gibt
a) mit Kalilauge Gelbfärbung und
b) mit Eisenchlorid Orangefärbung → Naphtholgelb S

Die Empfindlichkeit der Methode ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Farbstoff	In 1 ccm Lösung nachweisbar	Angewandtes Reagens	Erhaltene Färbung
Metanilgelb	0,001 mg	Salzsäure	Violettrosa
Viktoriagelb	0,030 „	Salzsäure + Zinkpulver	„
Martiusgelb	0,050 „	Zinnchlorür + Ammoniak	Schwach rosa
Pikrinsäure	0,050 „	Schwefelammonium	Orangerot
Naphtholgelb S . . .	0,100 „	Reduktion, dann Eisenchlorid	Orange
Naphtholgelb S . . .	0,025 „	Reduktion, dann Natronlauge	Gelb

W. Roth.

Patente.

The Ozonized Oxygen Co. Ltd. in Manchester, England: Verfahren und Vorrichtung zum Bleichen von Gegenständen aller Art und zum Sterilisieren von Nahrungs- und Genußmitteln, insbesondere von Mehl. D.R.P. 183834 vom 15. Juli 1904. (Patentbl. 1907, 28, 1611.) — Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß bei Einwirkung elektrischer Funken auf ozonisierte Luft ein Gasgemisch erhalten wird, dessen bleichende Wirkung bedeutend stärker ist als die der ozonisierten Luft allein. Die Erfindung besteht demgemäß darin, daß man Luft durch einen Ozonerzeuger und einen Apparat führt, in welchem elektrische Funkenentladungen stattfinden, und daß man die zu bleichenden Stoffe dann mit der so behandelten Luft in innige Berührung bringt.

William R. Reid in Sleepy Eye, V. St. A.: Verfahren zum Reinigen der Fruchtschalen von Getreidekörnern. D.R.P. 181426 vom 19. Dezember 1905. (Patentblatt 1907, 28, 994.) — Zur Reinigung der Fruchtschalen von Getreidekörnern unterwirft man die letzteren vor der Vermahlung einer mechanischen Behandlung mit fein gepulvertem, abgelöschten, trockenem Kalk.

Adolf Kattein in Berlin: Verfahren zur Teigbereitung aus gequollenem ganzen Getreidekorn. D.R.P. 183842 vom 19. März 1904. (Patentbl. 1907, 28, 1571.) — Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Teig für Gebäcke wie Brot und dergl. aus ganzem Korn ohne jeden Substanzverlust, bei welchem das Korn zunächst einer Quellung unterworfen wird. Diese Aufgabe bedingt, daß nur soviel oder weniger Wasser zum Quellen des Kornes zur Verwendung kommen darf, wie nachher im fertigen Teig vorhanden sein muß. Bei Anwendung einer derartig geringen Menge Wasser wird jedoch die Quellung des Kornes erschwert und verlangsamt. Abgesehen von dem Zeitverlust können aber auch Zersetzungen und dergl. eintreten. Um diesen Übelständen vorzubeugen, wird nun gemäß vorliegender Erfindung die Quellung im luftverdünnten Raum bei einer Temperatur von 10—65° C herbeigeführt, was die Schnelligkeit und Energie der Quellung derart befördert, daß in etwa 15—45 Minuten eine vollkommen genügende Quellung trotz der geringen Wassermenge erzielt wird.

Theodor Schlüter jun. in Förderstedt Bez. Magdeburg: Verfahren zur Herstellung von Brot. D.R.P. 183191 vom 4. Oktober 1904. (Patentbl. 1907, 28, 1337.) — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß zunächst aus dem Feinmehl allein der Vorteig bereitet

wird und daß diesem dann erst kurz vor dem Aufmachen das aus der durch Hitze aufgeschlossenen und getrockneten Kleie hergestellte Mehl zusammen mit dem Nachmehl zugesetzt wird. Hierdurch wird der wichtige Vorteil erreicht, daß die Zeit und Gelegenheit zur Vergärung des Nachmehls und maltosehaltigen Kleienmehls nur kurz ist. Von ähnlichen bekannten Verfahren unterscheidet sich das vorliegende ferner wesentlich dadurch, daß die Aufschließung der Kleie nicht durch chemische Stoffe bezw. Diastase, sondern lediglich durch Hitze in der bei Futtermitteln bereits üblichen Weise bewirkt wird. Das Trocknen der aufgeschlossenen Kleie geschieht zweckmäßig bei hoher Anfangstemperatur, damit etwa aus der Luft oder sonstwie in den aufgeschlossenen Kleiebrei gelangte Säurebakterien vernichtet werden.

Rosalie Megow geb. Franken in Potsdam: Verfahren zur Herstellung von Gebäckkonserven für Zuckerkranke. D.R.P. 185403 vom 27. Juni 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 1907.) — Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von auch in Mehlform zu verwendenden, besonders für Zuckerkranke bestimmten Nährgebäcken, deren Grundmasse aus Mandeln, Eiern, Eiweißpräparaten und Fleischextrakt besteht und welche trotz ihres reichen Nährstoffgehaltes jahrelang in den verschiedensten Klimaten aufbewahrt werden können, ohne zu verderben oder ihr Aroma zu verlieren. Das Verfahren wird zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt: Mandeln werden, um ihnen den Zucker ohne das Öl zu entziehen, mehrmals gewaschen, mit kochendem, etwas Natron enthaltendem Wasser überbrüht, 24 Stunden stehen gelassen, hiernach entschält, getrocknet und gemahlen. Die Mandelmasse wird mit Eiern, Tropon und Fleischextrakt zu Teig verarbeitet, gebacken und gemahlen, worauf das gewonnene Mehl mit ganzen Eiern, Eigelb und Fleischextrakt wieder zu Teig verarbeitet, gebacken, gemahlen und das nun erhaltene Mehl nochmals so behandelt wird. Das erhaltene Mehl besitzt trotz des wiederholten Backens und Röstens auch ohne besondere Zusätze (Mehl, Eier oder dergl.) die Eigenschaft, einfach mit Wasser einen bindefähigen Teig zu geben, der zu Gebäck verbacken werden kann, sodaß das Mehl zur Herstellung von Diabetikergebäcken und -speisen in reiche Abwechselung bietender Weise dienen kann. Mit dieser Grundmasse werden wohlschmeckende, nahrhafte, Fleisch, Gemüse oder Obst enthaltende, lange haltbare Gebäcke hergestellt, die, gemahlen, zu Aufläufen, Omelettes, Suppen, Klöschen u. s. w. verwendbar sind.

The Arabol Manufacturing Co. in New-York: Verfahren, Stärke in kaltem Wasser quellfähig zu machen. D.R.P. 180830 vom 29. März 1906. (Patentbl. 1907, **28**, 942.) — Dieses Verfahren besteht hauptsächlich darin, daß man trockene Handelsstärke zunächst mit einem flüssigen, in Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoff oder flüssigen Derivaten von Kohlenwasserstoffen, z. B. Kohlenstofftetrachlorid vermischt und ihr alsdann eine Ätzalkalilösung zusetzt. Beispielsweise werden 100 Gew. T. trockene Stärke mit 80 Gew. T. eines Kohlenwasserstoffs gemischt, sodaß eine halbflüssige Masse entsteht. Diese wird sodann mit 40—50 Gew. T. Ätzalkali, z. B. Natronlauge von 30° Bé versetzt und kräftig umgerührt. Nach event. Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs erhält man so eine Stärke, die, gleichviel, ob sie neutral oder alkalisch ist, zerplatzt, sobald sie mit Wasser in Berührung kommt und die leicht in kaltem Wasser derart aufquillt, daß sie eine klebrige, dem Tragantgummi ähnliche Masse bildet.

Firma Wm. Wotherspoon in Paisley, Schottl.: Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke. D.R.P. 182558 vom 14. Februar 1903. (Patentbl. 1907, **28**, 1515.) — Das Verfahren besteht darin, daß man trockene Stärke, d. h. eine Stärke, die bei 80—100° C getrocknet worden ist, mit wasserfreien Monocarbonsäuren, z. B. Eisessig oder Ameisensäure erhitzt. Es wird hierbei ein Produkt erhalten, das von der bisher hergestellten löslichen Stärke sowohl in seinen chemischen wie in seinen physikalischen Eigenschaften verschieden ist. Es unterscheidet sich in seinem Aussehen kaum von gewöhnlicher Stärke und läßt sich ohne Materialverlust mit kaltem Wasser auswaschen. Mit siedendem Wasser gibt diese Stärke dagegen eine vollkommen klare Lösung, die nicht gelatiniert und sich auch bei längerem Aufbewahren nicht trübt. Das Produkt kann als Ersatz für Gelatine, Casein u. s. w. benutzt werden, um Effekte zu erzielen, die bisher nur durch die genannten Mittel erhältlich waren.

A. Oelker.

Spirituosen und Essig.

R. Duchemin und **H. Caroll**: Beitrag zum Studium der Zerstörung von Lampen für denaturierten Spiritus. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **24**, 140—145.) — Durch neue Versuche (vergl. Z. 1907, **13**, 61) mit einem Apparate, mittels dessen die Säuremenge bestimmt werden konnte, die beim Vergasen der untersuchten Flüssigkeiten (Äthylalkohol, Methylalkohol, Aldehyd, Aceton, Äthylacetat, Methylacetat, Benzin) in einem Luftstrom bei 180—190° gebildet wird, haben Verff. festgestellt, daß in allen Fällen Säurebildung stattfand, die mit der Verstärkung des

Luftstromes zunahm und besonders stark war beim Aldehyd und Benzin. Die Ester geben bei 180—190° nur wenig Säure, beträchtliche Mengen aber bei 250°. Für die Benutzung des Spiritus zu Heiz- und Leuchtzwecken ergibt sich daher, daß hierzu nur gut rektifizierter und von freier Säure, Aldehyd und Ester möglichst vollständig befreiter Spiritus denaturiert werde. Für Methylalkohol und Aceton zu Denaturierungszwecken müßte ein Höchstgehalt an Estern festgesetzt, und ein Benzin vorgeschrieben werden, das keinen fett- und kohlehaltigen Rückstand beim Verbrennen hinterläßt.

G. Sonntag.

M. Mansfeld: Kautschukhaltiger Spiritus. (19. Bericht der Untersuchungsanstalt des Allgem. österr. Apotheker-Vereines 1906/07, 4.) — 95%-iger Spiritus, der sich auf Wasserzusatz trübte, hinterließ beim Verdunsten einen kautschukartigen Rückstand. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß der Alkohol beim Abziehen aus dem Kautschukschlauch lösliche Stoffe aufzunehmen vermag. *C. Mai.*

E. A. Mann: Eine mögliche neue Handelsquelle für Alkohol. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 719—726.) — Der Verf. macht auf eine bisher ungenutzte Pflanze aufmerksam, den Grasbaum, Xantorrhoea preissii, der in Australien sehr verbreitet ist. Das Mark dieser Pflanze wurde schon mit Erfolg als Viehfutter benutzt; es enthält nach einer Untersuchung 9,19% Feuchtigkeit, 0,78% Fett, 2,83% Albuminoide, 35,93% Faser, 0,40% Asche und 50,87% Kohlenhydrate (als Differenz). Die letzteren bestanden aus 10,25% reduzierendem Zucker (als Glykose), 15,86% nichtreduzierendem Zucker (als Saccharose) und 24,76% anderen Kohlenhydraten (Differenz). Es gelang bisher zwar noch nicht, die Zuckerarten rein abzuscheiden, jedoch ließ sich ein wässeriger Auszug mit Hefe glatt vergären, wobei 18,3% des ursprünglichen Markmehles in Alkohol übergeführt wurden. *C. A. Neufeld.*

E. A. Mann und **C. E. Sacy:** Das Verfahren von Allen-Marquardt zur Bestimmung der höheren Alkohole. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 1125—1129.) — In Ländern mit subtropischem Klima treten bei der Ausführung chemischer Verfahren oft Schwierigkeiten auf, die in der gemäßigten Zone unbekannt sind. Solche machten sich bei der Anwendung der Allen-Marquard-Methode in West-Australien geltend, wo die Sommertemperatur bis zu 100° F. steigt. Die Verff. gelangen auf Grund ihrer mit diesem Verfahren dort angestellten Versuche zu folgenden Schlußsätzen: Zur Erreichung einer vollständigen Oxydation des Amylalkohols und zur quantitativen Gewinnung der Valeriansäure ist die Verwendung von Druckflaschen derjenigen des Rückflußkühlers vorzuziehen. Bedeutende Verluste an Valeriansäure entstehen beim Trocknen ihres Bariumsalzes. Bei Temperaturen über 60° F. machen die Löslichkeit des Äthylalkohols in Tetrachlorkohlenstoff und die infolgedessen bei der Oxydation entstehende Essigsäure es unmöglich, die Menge der höheren Alkohole durch Titration zu bestimmen; diese Löslichkeit nimmt mit der umgebenden Temperatur zu. Die Titrierung der Mineralsäuren ist unnötig und führt zu Fehlern. Genaue Ergebnisse können bei Beachtung folgender Bedingungen erzielt werden: 1. Das Ausschütteln soll bei einer Temperatur von höchstens 60° F. vorgenommen werden. 2. Die Oxydation geschehe in Druckflaschen. 3. Die höheren Alkohole dürfen nur titrimetrisch bestimmt werden, wobei die ganze Acidität als Valeriansäure berechnet wird. *C. A. Neufeld.*

V. H. Veley: Die Röse-Herzfeld- und die Schwefelsäure-Methode zur Bestimmung der höheren Alkohole. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 398—402.) — Die Abhandlung bildet eine kritische Studie über die Genauigkeit dieser beiden, vielfach offiziellen Methoden, die der Verf. nachgeprüft hat. Er kommt zu dem Schlusse, daß das Röse-Herzfeld-Verfahren zwar umständlich und zeitraubend, aber doch für die Praxis genau genug ist. Die mit der Schwefelsäure-

Methode erzielten Resultate sind von der Art des angewandten Kolorimeters abhängig, wobei noch die individuelle Verschiedenheit der Beobachter eine Rolle spielt; hierdurch können Abweichungen entstehen, die für die Praxis allerdings kaum von Belang sind.

C. A. Neufeld.

E. Barbet: Über die Vereinheitlichung der Verfahren zur Bestimmung der hauptsächlichsten Fremdstoffe in den Alkolen und Branntweinen. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **23**, 1286—1306.) — Verf. beleuchtet die Notwendigkeit, die Untersuchungsverfahren namentlich für gerichtliche Fälle zu vereinheitlichen, behandelt in diesem Sinne kritisch die Methoden zur Bestimmung der flüchtigen und fixen Säuren, der Ester, der Aldehyde, der höheren Alkohole und des Furfurols und weist auf die bestehenden und zu vermeidenden Fehlerquellen hin. *G. Sonntag.*

H. Mastbaum: Über die Bewertung der Branntweine. (Revista de Chimica pura e applicada 1906, **2**, 97—108.) — In der vorliegenden Abhandlung bespricht Verf. die bereits mehrfach (vergl. den Bericht über den V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin, **3**, 1007) behandelte Frage nach der Beurteilung der Branntweine auf Grund der in ihnen enthaltenen „Verunreinigungen", die besser als „Nebenbestandteile" zu bezeichnen sind; er ist der Ansicht, daß der Gedanke, eine obere Grenze für die in den Branntweinen enthaltenen Verunreinigungen festzusetzen, zurzeit noch nicht angängig sei. Die obere und untere Grenze für die Menge der Nebenbestandteile kann nach Ansicht des Verf.'s nur durch den Geruch und den Geschmack festgesetzt werden; dem Hygieniker fehlt zum Eingreifen zurzeit noch das experimentelle Material, denn die chemische Analyse habe den wechselseitigen Einfluß der verschiedenen Gruppen der sekundären Bestandteile und besonders die Wirkung der einzelnen chemischen Individuen einer jeden Gruppe bis jetzt nicht näher charakterisieren können. Vergl. **Z.** 1903, **6**, 49. *Werner Mecklenburg.*

E. Varenne: Die französischen Liköre. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **23**, 1167—1168.) — Verf. gibt einen Überblick über die Geschichte der Likörindustrie in Frankreich, die seit etwa 130 Jahren besteht. Die Überlegenheit der französischen Liköre beruht auf der Verwendung bester Rohstoffe, der Sorgfalt bei der Herstellung und den richtigen Verhältnissen von Alkohol, Zucker und aromatischen Stoffen zueinander. Die besten Liköre sind die, welche neben mäßigen Mengen aromatischer Bestandteile viel Zucker und wenig Alkohol enthalten. Außer der wirtschaftlichen Bedeutung ist den Likören auch Wert als diätetisches Nahrungs- und Genußmittel zuzuschreiben. *G. Sonntag.*

Sanglé-Ferrière und **L. Cuniasse**: Wirkung des Wassers auf die ätherischen Öle des Absinths. (Journ. Pharm. Chim. 1907, **25**, 428—430.) — Um den Verbrauch des Absinths einzuschränken, war von hygienischer Seite aus angeregt worden, den Verkauf von solchen Erzeugnissen zu verbieten, die auf Zusatz einer bestimmten Menge Wasser sich trüben. Um festzustellen, wie sich die im Absinth enthaltenen ätherischen Öle hierbei verhalten, wurden 3‰-ige Lösungen davon in 70%-igem Alkohol mit 2 Teilen Wasser versetzt und die Stärke der Trübung im Diaphanometer gemessen. Es ergaben sich dabei folgende Zahlen, die die Höhe der Flüssigkeitsschicht in mm bedeuten, durch die noch die feinsten Linien im Diaphanometer erkennbar waren: Rainfarnöl 53, Absinthöl 40,4, Isopöl 34, Korianderöl 34, Fenchelöl 12, Sternanisöl 3,4, Anisöl 2,2. Hiernach geben also gerade Anisöl und Sternanisöl die stärksten Trübungen, während die viel gefährlicheren, wie Rainfarn- und Absinthöl weit schwächere Trübung veranlassen. Das obenerwähnte Verbot würde also lediglich die weniger gefährlichen Erzeugnisse, wie Anisette, treffen. Vorderhand, d. h. bis zu dem angestrebten völligen Verbot des Absinths bleibt daher

nur übrig, den Gesamtgehalt an ätherischem Öl zu bestimmen und die Gegenwart von Thujon nachzuweisen, während die auf der Trübung durch Wasserzusatz beruhenden Verfahren zu verwerfen sind. *C. Mai.*

G. Köck: Ein neuer Hefetriebkraftsapparat. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1906, **9**, 801—805.) — Verf. mißt die Triebkraft der Hefe durch den Druck, den die von einer bestimmten Hefemenge unter bestimmten Verhältnissen erzeugte Kohlensäure ausübt. Der Apparat besteht aus einer etwa 1 l fassenden starkwandigen, mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, der durch eine Klappenschlußvorrichtung festgehalten wird, verschlossenen Flasche. In die eine Durchbohrung des Stopfens wird ein Quecksilbermanometer gesteckt, die andere dient zur Aufnahme eines verschließbaren Ventils. Die Gärflasche wird mit 40 g feinen Weizenmehles und 10 g der zu untersuchenden, mit 400 ccm Wasser von 45° C aufgeschwemmten Hefe beschickt. Man setzt den Stopfen auf, schüttelt den Inhalt durch, schließt das Ventil und setzt die Flasche in ein Wasserbad von 45° C. Nach Ablauf einer halben Stunde und weiter nach 3 Stunden wird der Stand der Quecksilbersäule vermerkt. Damit ist die Untersuchung beendet. Die erste Zahl (nach $^1/_2$ Stunde) ist ein Ausdruck für den Antrieb, die zweite (nach 3 Stunden) für die Triebkraft der Hefe. Die Ergebnisse werden in Bruchteilen von Atmosphären ausgedrückt oder auf Millimeter Quecksilberdruck umgerechnet. — Eine gute Preßhefe soll nach 3 Stunden mindestens eine Triebkraft von 500 mm Quecksilberdruck aufweisen, während Bierhefen kaum mehr als 200 mm ergeben. Das Verfahren ist einfacher und genauer als die Methoden von Meißl, Kasserow, Hayduck und anderen; Verf. wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit die Belege für diese Schlußfolgerung, wie auch die Gründe für die Wahl der Nährflüssigkeit und der Temperatur von 45° bringen. — Den Apparat liefert die Firma Rohrbeck's Nachfolger zum Preise von 13 K. *H. Grosse-Bohle.*

W. J. Lenze: Ein neuer Essigbildner. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1299 u. 1907, **31**, 270.) — Die bei der Schnellessigfabrikation nach dem Verfahren von Schützenbach zur Verwendung kommenden sog. Bildner haben verschiedene Mängel. Zur Herstellung verhältnismäßig geringer Mengen Essig war eine größere Anzahl von Bildnern und zu ihrer Aufstellung ein entsprechend großer Raum erforderlich; die Bedienung der vielen einzelnen Bildner erforderte viel Arbeit und Aufmerksamkeit; auch das Rosten der eisernen Reifen machte sich bei den alten runden Bildnern oft sehr unangenehm bemerkbar. Verf. hat nun an die Stelle der kleinen runden Essigbildner einen großen, viereckigen, kammerähnlichen Apparat, den sog. Kammerapparat, treten lassen. Die Apparate sind ganz aus Holz gebaut; ihre Höhe beträgt 225—250 cm, ihre Tiefe 200 cm; ihre Länge schwankt je nach den örtlichen Verhältnissen zwischen 4 und 6 m. Die Leistungsfähigkeit der Apparate liegt zwischen 400—600 Liter täglich bei einem Säuregehalt des Erzeugnisses von 9—10%. Die Armatur der Apparate besteht aus absolut säurebeständigem Materiale, Ton, Glas etc. Gegen den Apparat wurden Bedenken laut, welche insbesondere die gleichmäßige Berieselung und eine hinreichende Luftzufuhr in Zweifel zogen. Verf. hat auch diese Bedenken in der zweiten Mitteilung widerlegt. Zur Maischverteilung über eine Spannfläche von 10—12 qm wie sie bei den Kammerapparaten in Frage kommt, benutzt Verf. einen genau horizontal liegenden Siebboden, der mit einer Leinendecke überzogen und in eine Anzahl gleich großer Felder eingeteilt ist. Jedes Feld erhält zur gleichen Zeit dasselbe Quantum Maische wie die übrigen. Zufluß und Abmessung der Maische erfolgt selbsttätig und präzise aus den oberhalb der Apparate stehenden Speisebottichen, in welchen die Maische täglich für die nächsten 24 Stunden fertig gemischt wird. Der Ablauf von den Apparaten sammelt sich während des Betriebstages in untergestellten Bottichen, um teilweise auf Lager geschafft, teilweise beim Ansetzen der Maische für den folgen-

den Tag wieder verwendet zu werden. Auch die Luftzufuhr in das Innere der Apparate ist durchaus befriedigend gelöst. Die Späne ruhen auf einem Lattenrost; zwischen diesem und dem Boden des Apparates ist ein leerer Raum, welcher durch zahlreiche Öffnungen in der Seitenwand mit der Außenluft in Verbindung steht. In ungefähr halber Höhe des Apparates ist nochmals eine Vorrichtung angebracht, um auch hier frische Luft in die Späne zu leiten. Die ausgesprochene Befürchtung, daß in einzelnen Partien der großen Menge Späne infolge ungenügender Befeuchtung und Luftzufuhr leichter Schleimbildungen eintreten könnten, als in den kleinen runden Bildnern, ist widerlegt. *H. Röttger.*

Rothenbach: Die konservierenden Eigenschaften der Essigessenz. (Deutsche Essigind. 1906, **10**, 321—322.) — Verf. weist darauf hin, daß die konservierende Eigenschaft der Essigessenz zum Teil auf Stoffe zurückzuführen ist, welche nicht zu den normalen Bestandteilen der Essigessenz gehören. Vor allem konnte er in verschiedenen Essigessenzsorten durch Prüfung mit Schwefelsäure (1 : 5) und Zink die Anwesenheit von schwefliger Säure nachweisen. Auch durch Versetzen der Essenz mit reinem Wasserstoffsuperoxyd und Fällen der entstandenen Schwefelsäure nach 24-stündigem Stehen mit Salzsäure und Chlorbaryum wurde schweflige Säure bezw. Schwefelsäure nachgewiesen. Die Bildung von schwefliger Säure erklärt sich durch eine zu hohe Steigerung der Temperatur bei der Zersetzung des Acetates. Wird das Acetat, aus dem die Essigessenz hergestellt wird, mit Salzsäure zersetzt, so kann auch letztere bei der Destillationstemperatur mit der Essigsäure übergehen. Verf. fand tatsächlich in zwei Essigessenzsorten Salzsäure. Da bei der Verkokung von Holz keineswegs allein Essigsäure entsteht, sondern auch noch andere Säuren der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe, sowie Ketone etc. entstehen, welche sich zum Teil schwierig oder gar nicht von der Essigsäure trennen lassen, können auch solche Körper in der aus Holz hergestellten Essigsäure vorhanden sein. Viele dieser Verbindungen z. B. die Ameisensäure wirken mehr oder minder giftig bezw. antibakteriell, daher es erklärlich ist, wenn verdünnte Essigessenz in einem höheren Grade konservierend wirkt als Gärungsessig von gleichem Säuregehalt. Verf. schließt: Wenn diese Fremdstoffe die antibakterielle Wirkung der verdünnten Essigessenz unterstützen, dann müssen sie in solcher Menge in derselben vorhanden sein, daß sie auch auf den menschlichen Organismus schädlich wirken. Der Zusatz von Konservierungsmitteln zu Nährstoffen ist aber verboten. *H. Röttger.*

W. Hoffmann: Löslichkeit des Eisens in Essig. (Deutsche Essigind. 1906, **10**, 306.) — Wenngleich Eisensalze im Essig nicht giftig wirken, so ist eisenhaltiger Essig dennoch für Speisezwecke unbrauchbar. Einmal geben Eisensalze dem Essig einen unangenehmen adstringierenden Geschmack, weiter aber bilden sie mit der in Pflanzenteilen enthaltenen Gerbsäure schwarze Verbindungen, welche die Speisen unansehnlich machen bezw. verderben würden. Versuche des Verf.'s darüber, inwieweit Eisen schon von Gärungsessig und verdünnter Essigessenz angegriffen wird, zeigten, daß es immerhin gefährlich ist, Essig auch nur kürzere Zeit mit Eisen in Gefäßen oder Leitungen (emaillierte Gefäße mit abgesprungener Emaille etc.) in Berührung zu bringen. Bei den Versuchen wurde die Größe der Löslichkeit als Säureverlust des angewandten Essigs (infolge Bildung von essigsaurem Eisenoxydul oder -oxyd) durch Titration ermittelt. Als Indikator diente Phenolphtalein; bei stark eisenhaltigen Lösungen, in denen wegen Ausfallens von Eisenoxydül der Farbenumschlag schwer zu erkennen war, wurde bis zur Trockne abdestilliert und der Säuregehalt im Destillate ermittelt. Bei allen Versuchen zeigte sich für Gärungsessig die Eigentümlichkeit, daß die Flüssigkeit sich je nach der Eisenmenge mehr oder weniger grün färbte, eine Trübung annahm und eine weiße Schaumschicht bildete; in verdünnter Essigessenz löste sich das Eisen weingelb bis dunkelrot. 200 ccm 9,8%-iger Gärungsessig mit 1 g Eisenfeile

zusammengebracht zeigten nach 24 Stunden einen Säuregehalt von 9,0%; der gleiche Essig mit 5 g Eisenfeile hatte nach 4 Tagen noch 6,3% Essigsäuregehalt, 200 ccm 10,1%-igen Gärungsessig mit 10 g Eisenfeile nach 3 Stunden 7,6%, nach 24 Stunden 3,0% Essigsäuregehalt. Ähnlich verhält sich 10%-ige Essigessenz. *H. Röttger.*

W. L. Dubois: Die Probe auf Caramel mit Fullererde bei Weinessig. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 75—77.) — Der Nachweis von Caramel mittels Fullererde in Lebensmitteln, besonders in Essig, wird von verschiedenen Seiten empfohlen. Sie besteht darin, daß 50 ccm Essig mit 25 g Fullererde verrührt werden und dann 1/2 Stunde lang damit stehen, worauf Entfärbung eintreten soll, wenn die Farbe des Essigs durch Caramel verursacht wurde. Der Verf. hat dieses Verfahren an 20 Essigproben geprüft, gelangt aber zu dem Ergebnisse, daß das Verfahren unzuverlässig sei und höchstens als Vorprobe dienen könne. Es ist nur von Wert, wenn es ganz positiv oder ganz negativ ausfällt. Die meisten der mit Fullererde behandelten Essige verloren dagegen nur 25—75% ihrer Färbung; in solchen Fällen muß natürlich der Nachweis etwa vorhandenen Caramels auf anderem Wege geführt werden. *C. A. Neufeld.*

Andrea Corsini: Über eine Modifikation des Methylviolettverfahrens zur Bestimmung der freien Mineralsäuren bei der Nahrungsmittelanalyse. (Giorn. Farm. Chim. 1906, **55**, 200—205.) — Statt des Methylvioletts empfiehlt Verf. bei der Bestimmung der freien Mineralsäuren Tropäolin, am besten in alkoholischer Lösung, anzuwenden, da der Farbenumschlag von Gelb nach Rotviolett deutlicher und empfindlicher ist, als der beim Methylviolett auftretende. So tritt er in wässerigen Lösungen von Schwefelsäure noch bei 1 : 20000 (beim Methylviolett 1 : 10000), von Salpetersäure 1,1 : 10000, von Salzsäure 2,5 : 10000 (beim Methylviolett etwa 4 bezw. 5 : 10000) ein. In Essig gibt der Farbenumschlag Mengen an, die etwas geringer sind als 0,5 : 1000 bei Schwefelsäure, 1,5—2 : 1000 bei Salpetersäure und 2—2,5 : 1000 bei Salzsäure. *W. Roth.*

F. W. Richardson und **J. L. Bowen:** Bestimmung von Mineralsäuren im Essig. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 836—838.) — Nach Ansicht der Verff. ist für diese Bestimmung nur das Hehner'sche Verfahren zuverlässig, alle übrigen sind unbrauchbar. Bei Essigen, die Phosphate enthalten, wie Malzessig, gibt aber auch die Hehner'sche Methode unrichtige Resultate. In solchen Fällen wird zweckmäßig die Gesamtphosphorsäure bestimmt und als Kaliumphosphat in Anrechnung gebracht. Zur Titration ist Lackmoid an Stelle von Methylorange als Indikator zu wählen. Zur Ausführung der Bestimmung dampft man 25 ccm Essig mit 25 ccm 1/10 N.-Natronlauge ein und verascht unter Vermeidung des Glühens. Die noch schwarze Asche behandelt man nach dem Erkalten mit 5 ccm neutralisierter Wasserstoffsuperoxydlösung, gibt 50 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird die Lösung mit 1/10 N.-Natronlauge gegen Lackmoid neutralisiert. Jetzt wird mit einigen Tropfen 1/10 N.-Schwefelsäure angesäuert und zur Entfernung der Kohlensäure 5 Minuten gekocht, dann wieder mit 1/10 N.-Natronlauge neutralisiert und schließlich mit 1/10 N.-Lauge die Acidität gegen Phenolphtalein bestimmt. *C. A. Neufeld.*

Philipp Schidrowitz: Bemerkung zur Bestimmung von Mineralsäure in Essig. (Analyst 1907, **32**, 3—5.) — Der Verf. wendet sich gegen die von F. W. Richardson und J. L. Bowen (vergl. das vorstehende Referat) an seinem Verfahren geübte Kritik und weist besonders darauf hin, daß dieses weit schneller ausführbar ist, als die von jenen Autoren vorgeschlagene indirekte Methode, deren Resultate in manchen Fällen geradezu unrichtig sein müssen. *C. A. Neufeld.*

F. D. Ratcliff: Mineralsäuren in Essig. (Analyst 1907, **32**, 82—84.) — Der Verf. hat das von F. W. Richardson und J. L. Bowen (vergl. das vorletzte Referat) vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung der Mineralsäuren in Essig nachgeprüft. Er gelangt zu dem Resultat, daß es in allen Fällen auf die Anwesenheit von Mineralsäure schließen läßt, während im Gegenteil das Hehner'sche Verfahren eine allzugroße Alkalinität vortäuscht, kleine Mengen von Mineralsäure also übersehen läßt. Im übrigen weist der Verf. darauf hin, daß Verfälschungen des Essigs mit Mineralsäuren längst nicht mehr vorkommen; die Ausarbeitung von Methoden zu deren Nachweis also ganz überflüssig ist. *C. A. Neufeld.*

F. D. Ratcliff: Die Zusammensetzung von englischen Gärungsessigen. (Analyst 1907, **32**, 85—86.) — Der Verf. teilt die Zusammensetzung von 11 von ihm untersuchten Gärungsessigen mit. Die spezifischen Gewichte bewegten sich zwischen 1,0107 und 1,0215. Je 100 ccm Essig enthielten: 3,2—5,2 g Essigsäure; 1,6—3,76 g Extrakt; 0,19—0,8 g Mineralbestandteile, diese zeigten die Alkalität 0,003—0,02 (K_2O) und enthielten 0,01—0,082 g Phosphorsäure (P_2O_5), 0,033 bis 0,243 g Sulfate (H_2SO_4), 0,037—0,116 g Stickstoff und 11,2—155,4 Gran Chlor in der Gallone. Der hohe Chlorgehalt rührte in einem Falle von dem starken Salzgehalte des verwendeten Wassers her. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes werden 25 ccm Essig mit 5 ccm einer 10%-igen Sodalösung eingedampft; der Rückstand wird geglüht, dann mit warmem Wasser aufgenommen und zur Entfernung der Kohlensäure und der Phosphate mit einem Überschuß von Calciumnitrat versetzt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat titriert. Die Phosphorsäure wurde nach Titration der essigsauren Lösung der Asche mit Uran bestimmt. *C. A. Neufeld.*

Patente.

Elektrochemische Werke G. m. b. H. in Bitterfeld: Verfahren zur Entwässerung von Alkoholen, insbesondere von Äthylalkohol. D.R.P. 175780 vom 30. September 1905. (Patentbl. 1907, 27, 2392.) — Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß man die wasserhaltigen Alkohole ein- oder mehrere Male mit metallischem Calcium in Form von Spänen erwärmt und den Alkohol hierauf abdestilliert. Die so gewonnenen Alkohole enthalten häufig infolge des Nitridgehalts des metallischen Calciums Ammoniak oder Derivate desselben. Um diese zu beseitigen, behandelt man die Alkohole auch noch in bekannter Weise mit Säuren oder sauer reagierenden Salzen. Vorzugsweise wird dies so ausgeführt, daß der Alkoholdampf bei der Destillation durch gebrannten Alaun geleitet wird.

Filipp Karaseff in St. Petersburg: Verfahren zur Darstellung eines zum Denaturieren von Spiritus sowie für andere technische Zwecke geeigneten Ketonöls. D.R.P. 175078 vom 15. Mai 1903. (Patentbl. 1906, 27, 2129.) — Das Verfahren besteht darin, daß stärke- und zuckerhaltige Stoffe durch saure Gärung in Gegenwart von kohlensaurem Calcium in Calciumsalze übergeführt und diese dann der trockenen Destillation unterworfen werden. Die nach diesem Verfahren erhältlichen Ketonöle besitzen eine schwachgelbe Farbe und einen ziemlich unangenehmen, aber nicht sehr starken Geruch. — Als Denaturierungsmittel dem Spiritus zugesetzt, geben sie demselben einen außerordentlich brennenden Geschmack und einen höchst unangenehmen Beigeschmack, der beim Genuß erst nach mehreren Stunden verschwindet. Zur Durchführung des Verfahrens kann man Kartoffeln, Roggen, Weizen, Rüben, Melasse u. s. w. benutzen.

Paul Ljubimoff und **Friedrich Engel** in Moskau: Verfahren zur Herstellung und Benutzung von Denaturierungsmitteln für Spiritus aus Rückständen der Destillation von Holz zwecks Leuchtgasgewinnung. D.R.P. 183139 vom 27. Juli 1905. (Patentbl. 1907, 28, 1512.) — Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die zwischen 38 und 90° C übergehende Fraktion aus dem Gaswaschwasser und die zwischen 68 und 185° C übergehende Fraktion aus den teerigen Rückständen in den Gasleitungen aufgefangen und jedes für sich oder beide im Gemisch zum Denaturieren verwendet werden. Die Flüssigkeiten werden behufs Denaturierung zu gleichen Teilen, je 1,5—2,5% dem Spiritus beigefügt, also im ganzen 3—5 Teile beider Flüssigkeiten auf 100 Teile Spiritus. Bereits eine Beimengung von 3% schließt eine lohnende Renaturierung aus, während eine verstärkte Beimengung, bis etwa 5%, dieselbe unmöglich macht. Der nach diesem Verfahren denaturierte

Spiritus ist als Genußmittel seines stark adstringierenden, Widerwillen erregenden Geschmackes wegen nicht verwendbar; dagegen wird er aber in seinem sonstigen Charakter in keiner Weise nachteilig beeinflußt, verliert fast nichts an Stärke und verbrennt ohne Rückstand.

Gustav Fritsche in Strzebowitz bei Schönbrunn, Österr. Schles.: Verfahren zur Herstellung von Kunsthefe für die Spirituserzeugung. D.R.P. 179915 vom 9. November 1904. (Patentbl. 1907, 28, 756.) — Durch das den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende Verfahren zur Herstellung von Spiritus soll eine größere Ausbeute an Alkohol erzielt werden, als dies bisher selbst bei der bekannten Anwendung von Formaldehyd möglich war. Zu diesem Zwecke wird der Kunsthefe eine Mischung aus Formaldehyd und Milch zugesetzt, wodurch eine reine Gärung und damit eine größere Ausbeute an Alkohol erzielt werden soll. Das Formaldehydmilchgemisch besteht beispielsweise aus einem Teil 40%-igem Formaldehyd und 2 Teilen Milch. Zum Gebrauche werden dem abgekühlten Hefengut vor dem Zusetzen der Mutterhefe, bis zu etwa 0,15% der Formaldehydmilch beigemischt und gut mit ihr vermengt. Man würde also z. B. auf 200 l Hefengut 300 ccm Formaldehydmilch zu rechnen haben, die aus 100 ccm Formaldehyd und 200 ccm abgekochter Kuhmilch besteht.

Karel Kruis in Prag und **Firma F. Ringhoffer** in Smichow b. Prag: Verfahren zur Erzeugung von Preßhefe aus Rüben- und Kartoffelrückständen. D.R.P. 180594 vom 1. März 1906. Zusatz zum Patent 173231 vom 19. Januar 1904. (Patentbl. 1907, 28, 821.) — Die Erfindung betrifft eine weitere Ausbildung des durch das Patent 173231 geschützten Verfahrens, die darin besteht, daß man aus den beim Abpressen der Rüben verbleibenden Rückständen durch Auslaugen, und aus den Kartoffelrückständen durch Aufschließen mittels Säure oder Malzverzuckerung Lösungen gewinnt, welche durch Zusatz der fehlenden Stoffe, Sterilisation und Filtration, allein oder gemischt, mit oder ohne Melassezusatz auf Hefewürze verarbeitet werden. — Das Verfahren kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß die Rüben und Kartoffelrückstände erst getrocknet und später verarbeitet werden, zum Zwecke, auch im Sommer Hefe erzeugen zu können.

Heinrich Frings jun. in Aachen: Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Gärungsessig unter Verwendung ruhender Decken von Reinzuchtessigbakterien. D.R.P. 176734 vom 8. Juni 1905. (Patentbl. 1907, 28, 3.) — Das Verfahren besteht darin, daß sterile, beliebig temperierte Milch ununterbrochen und selbsttätig in große, zu einem luftdichten System vereinigte Schiffe geleitet und bei einmaligem Durchgange durch je eines dieser Schiffe in Essig übergeführt wird unter Verwendung von steriler, beliebig und selbsttätig temperierter Oxydationsluft, welche vor ihrem Eintritte mit Essiggutdämpfen gesättigt und bei ihrem Austritte aus den Schiffen in einen Kondensator mit gekühlter Maische in Berührung gebracht und dadurch soweit abgekühlt wird, daß die mitgeführten Dämpfe sich niederschlagen und mit der Maische auf die Schiffe zurückfließen.

Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland in Berlin: Verfahren der Essigbereitung unter Verwendung von Metallsalzen. D.R.P. 179847 vom 12. Mai 1906. (Patentbl. 1907, 28, 691.) — Das Verfahren besteht darin, daß dem Essiggut geringe Mengen von Eisen- oder Mangansalzen hinzugefügt werden, zum Zweck, die Ausbildung des die Oxydation des Alkohols zu Essig vermittelnden Enzyms, der „Oxydase“, anzuregen. Besonders wirkungsvoll haben sich in dieser Hinsicht die Eisensalze. (Eisensulfat) erwiesen. Die Menge muß je nach der Zusammensetzung des zur Verwendung gekommenen Wassers, je nach der Art des Essigsäurepilzes und je nach dem sonst bei der Essigbereitung eingeschlagenen Verfahren variiert werden. Im allgemeinen wird ein Zusatz von 0,1% Eisensulfat genügen.

A. Oelker.

Trink- und Gebrauchswasser.

P. Carles: Das Trinkwasser auf dem Lande. (Répert. Pharm. 1906, 62, 388—392.) — Verf. betont die Notwendigkeit für die eine Sommerwohnung auf dem Lande beziehenden Familien, sich um den Zustand des Trinkwassers zu kümmern, da allein der Wechsel des Trinkwassers bei manchen Veranlassung zu Gesundheitsstörungen liefert. Im Arondissement Bordeaux besitzt das Wasser folgende Mängel: übermäßigen Gehalt an Kalkcarbonat, organischer Substanz, erdigen Sulfaten und ungenügenden Gehalt an Salzen neben viel Kieselsäure. — Die stark kalkhaltigen Wässer werden schlecht vertragen; zum Genuß können sie durch Sättigung mit Kohlensäure oder Mischen mit kohlensäurereichem Wasser tauglich gemacht werden. Bezüglich der Wässer mit Gehalt an organischer Substanz weist Verf. auf die Möglichkeit und die Gefahren der Verunreinigung durch Abfallstoffe hin. Die gypshaltigen

Wässer stören die Verdauung; sie sind ebenfalls durch Kohlensäure und Bicarbonatzusatz zu verbessern. Die kieselsäurehaltigen Wässer mit wenig oder gar keinem Salzgehalt sind Regenwasser, das nur durch Quarzsand geflossen ist. Wenn diese sich in Seen sammeln, die ohne Verunreinigung dem Lichte ausgesetzt sind, so sind sie klar und zu Genußzwecken geeignet; anderenfalls werden sie leicht trübe und schädlich; auch greifen sie Metalle, insbesondere Blei an und können dadurch giftige Eigenschaften erhalten. *G. Sonntag.*

C. J. Koning: Chemische Untersuchungen: Bleigehalt von kohlensaurem Wasser. (Pharmac. Weekbl. 1906, **43**, 1004—1012.) — Die Ursache eines Bleigehaltes von kohlensaurem Wasser in Kugelflaschen wurde vom Verf. gefunden in den Gummiringen. Weitere Untersuchungen erwiesen, daß im Handel weiße Gummiringe vorkommen, welche Blei enthalten, während in rot gefärbten Ringen kein Blei aufgefunden wurde. *J. J. van Eck.*

Albert Gautié: Über die quantitative Bestimmung des Bacterium coli in Trinkwässern. (Annal. Inst. Pasteur 1905, **19**, 124—127.) — Verf. vertritt die Ansicht, daß nicht die Anwesenheit des Bacterium coli an sich, sondern die Zahl seiner Keime in einem Wasser für die Bewertung wesentlich ist. Er empfiehlt das folgende Verfahren von Péré für die quantitative Bestimmung: In einem sterilisierten Kolben werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 15 ccm Peptonbouillon, und 2 ccm 5%-iger Phenollösung bei 37° bis zum Eintritt einer Trübung stehen gelassen. Dann wird 1 Öse dieser Flüssigkeit in 8 ccm gewöhnliche Peptonbouillon eine andere in 8 ccm dieser Bouillon mit 4 Tropfen 5%-iger Phenollösung geimpft. Beide Kolben werden 6 Stunden bei 37° gehalten. Nach dieser Zeit wird, ob eine Trübung vorhanden ist oder nicht, eine Öse aus dem Phenolbouillonkolben wieder in 2 Kolben eben beschriebener Art geimpft. Aus diesen Kolben werden, falls sie sich trüben, Gelatineplatten zur Isolierung der Coli-Bakterien angelegt. In derselben Weise verarbeitet Verf. abfallende Mengen Wasser bis zu einem Tropfen unter Zusatz entsprechender Mengen Phenol und Bouillon. Von 10 ccm Wasser abwärts verwendet er stets 4 ccm Bouillon. Von jeder Wassermenge werden 2—3 Parallelversuche angelegt. *A. Spieckermann.*

Amerikanische Wasseruntersuchungsmethoden. (Journ. Gasbel. und Wasserversorg. 1906, **49**, 894—896.) — Der Ausschuß des Amerikanischen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege gibt in seinem Bericht (Report of Committee on Standard Methods of Wateranalysis, Chicago 1905) eine Aufstellung der für die Untersuchung des Wassers als Norm empfohlenen Methoden. Im allgemeinen sind es die auch bei uns gebräuchlichen; hervorzuheben sind folgende Angaben: Für die Bestimmung des Sauerstoffverbrauches wird als bestes Verfahren empfohlen, das Kaliumpermanganat in der Kälte zuzusetzen und im siedenden Wasserbade 30 Minuten zu erhitzen. Trotz der größeren Bequemlichkeit und Genauigkeit bei dem direkten Nachweis des Ammoniakstickstoffs mit Neßler's Reagens wird er doch besser durch Destillation und Prüfung des Destillates bestimmt, weil die Schwierigkeit, bei der direkten Prüfung auf Zusatz von Neßler's Reagens eine nicht wolkigtrübe Probe zu bekommen, diese Bestimmung vorläufig noch für eine allgemeine Verwendung zu ungewiß macht. Organischer Stickstoff (Kjeldahl-Prozeß): Nach dem Digerieren mit 5 ccm konz. Schwefelsäure bis zum Entweichen der Schwefelsäuredämpfe, gibt man Kaliumpermanganat hinzu, bis ein dicker grüner Niederschlag bestehen bleibt, kühlt ab, verdünnt, neutralisiert mit 10%-iger Sodalösung, destilliert das gebildete Ammoniak ab und prüft mit Neßler's Reagens. Nitritstickstoff: α-Naphtylamin und Sulfanilsäure in essigsaurer Lösung geben eine Färbung mit nitrithaltigem Wasser, die mit der von Vergleichslösungen von bekanntem Gehalt verglichen wird. Das zu

untersuchende Wasser muß nötigenfalls durch Aluminiumhydroxyd entfärbt werden. Der Vergleich der Farben ist 10—30 Minuten nach Zusatz der Reagenzien vorzunehmen. Alle Wässer, die im Liter mehr als 0,03 mg N als N_2O_3 enthalten, müssen verdünnt werden. Nitratstickstoff: Bei weniger als 30 mg Chlorgehalt im Liter werden 20 ccm der Probe auf dem Wasserbade eingedampft, die letzten Tropfen läßt man bei Zimmertemperatur verdunsten. Der Rückstand wird mit 1 ccm Phenolschwefelsäure (30 g Phenol + 370 g konz. H_2SO_4) verrieben, mit 10 ccm dest. Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und zu 100 ccm aufgefüllt. Die durch Nitrate eintretende Gelbfärbung wird mit der einer Serie permanenter Vergleichslösungen verglichen. Bei mehr als 30 mg Chlorgehalt wird ein Teil der Probe mit Kalilauge und einem Streifen Aluminiumfolie über Nacht reduziert und das gebildete Ammoniak dann überdestilliert. Von dem erhaltenen Resultate ist der Ammoniak- und Nitritstickstoff abzuziehen. Größere Mengen Ammoniak in dem zu untersuchenden Wasser müssen vorher durch Kochen entfernt werden. Kontrollbestimmung zur Prüfung der Reinheit derReagenzien ist notwendig. Der Gesamtstickstoff wird durch Addition des in verschiedenen Formen vorhandenen und bestimmten Stickstoffs ermittelt. Bei der Bestimmung des Abdampfrückstandes werden bei hohem Magnesiumgehalt 25 ccm $^1/_{50}$-Normalsodalösung auf 100 ccm des Wassers hinzugefügt, um eine Zersetzung des vorhandenen Magnesiumchlorids zu verhindern. Die Schwebestoffe können indirekt, wie auch durch Filtrieren im Gooch-Tiegel bestimmt werden. Das Eisen wird kolorimetrisch (Oxydation, Zusatz von Rhodankalium) bestimmt. Als Vergleichsbestimmungen dienen permanente Platin-Kobaltchlorid-Lösungen. Ist das Wasser stark eisenhaltig, so muß filtriert und das Ungelöste mit Soda und Pottasche zusammengeschmolzen werden. Das Eisen wird in der in Salzsäure gelösten Schmelze mit Zink reduziert und dann durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung bestimmt, wobei ein Zusatz von Mangansulfat die Einwirkung des Permanganats auf die Salzsäure verhindert. Zur quantitativen Bestimmung von Blei, Zink, Kupfer und Zinn werden 3 l Wasser oder mehr auf etwa 20 ccm eingeengt und nach Zusatz von 10 ccm Salmiaklösung und einigen Tropfen Ammoniak mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach längerem Stehen und nochmaligem Zusatz von Ammoniak und Schwefelwasserstoff filtriert man den Niederschlag, löst ihn in verdünnter Schwefelsäure, dampft bis auf 10 ccm ein, kühlt ab, fügt 5 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach geringem Verdünnen und Zusatz von 150 ccm 50%-igem Alkohol filtriert man den Bleisulfatniederschlag ab, löst ihn in Ammoniumacetat und bestimmt hierin das Blei kolorimetrisch. Das Zink, Kupfer und Eisen enthaltende Filtrat wird bis zur Verjagung des Alkohols eingedampft und durch Fällen mit Ammoniak vom Eisen befreit. Das Filtrat wird nach dem Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure und Zusatz von 10 ccm konz. Schwefelsäure und 1 g Harnstoff durch einen Strom von 0,5 Amp. 2 Stunden elektrolysiert. Das Kupfer hat sich auf der Platinschale niedergeschlagen. Die nun nur noch das Zink enthaltende Lösung wird mit Ammoniak annähernd neutralisiert, eingedampft und mit 2 g Kaliumoxalat und 1,5 g Kaliumsulfat versetzt. Die Lösung wird nun durch einen Strom von 0,3 Amp. elektrolysiert. Nach dem Abhebern der Flüssigkeit unterbricht man den Strom, wäscht und wägt das ausgeschiedene Zink. Bei dieser Methode fällt vorhandenes Zinn mit Eisen zusammen durch Ammoniak, oder es bleibt ungelöst zurück, wenn man die Sulfide des Bleies, Kupfers und Zinkes in konz. Salpetersäure löst. Für die Bestimmung kleiner Mengen Zinn ist keine befriedigende Methode bekannt. Die Härte wird gewöhnlich durch die seifezerstörende Kraft des Wassers gemessen; bei harten Wässern ist sie jedoch nicht zu empfehlen. Am genauesten ist die Berechnung der Härte aus dem quantitativ bestimmten Kalk- und Magnesiumgehalt. Die temporäre Härte wird durch Titration mit $^1/_{50}$ N.-Schwefelsäure gegen Phenolphtalein bestimmt. Bei sehr harten, besonders viel Magnesium enthaltenden Wässern ermittelt man die permanente Härte folgendermaßen:

100 ccm Wasser werden mit 50 ccm $^1/_{10}$ N.-(NaOH + Na_2CO_3)-Lösung eingedampft. Der Rückstand wird 5 Minuten zur dunkelen Rotglut erhitzt, in heißem Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. Nach dem Absitzen werden 25 ccm der klaren Flüssigkeit mit $^1/_{50}$ N.-Schwefelsäure titriert (Indikator Erythrosin). Durch diese Methode kann auch die Gesamthärte bestimmt werden, indem man zunächst die Alkalität gegen Lackmus mit $^1/_{50}$ N.-Schwefelsäure neutralisiert und dann wie vorher verfährt. Die Alkalität des Wassers wird durch Titration mit $^1/_{50}$ N.-Schwefelsäure festgestellt (in der Kälte gegen Erythrosin, in der Wärme gegen Lackmus). Die durch Mineralsäuren und ihre Eisen- und Aluminiumsalze bedingte Acidität wird durch Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-Sodalösung gegen Phenolphtalein bestimmt. Will man die freie Schwefelsäure allein bestimmen, so muß Methylorange als Indikator, will man sie zusammen mit der an Eisen und Aluminium gebundenen erhalten, so muß Erythrosin als Indikator benutzt werden. Auf diese Weise wird Eisensulfat + Aluminiumsulfat gefunden, und da man das Eisensulfat aus dem Eisengehalt berechnen kann, auch das Aluminiumsulfat. Zur Sauerstoffbestimmung wird die Winkler'sche Methode empfohlen. *C. A. Neufeld.*

G. Magnanini: Bemerkung über die Bestimmung der Härte von Wasser. (Gaz. chim. Ital. 1906, **36**, I, 369—373.) — Bei der Prüfung mit titrierter Seifenlösung stört, wie schon Schneider (Zeitschr. analyt. Chem. 1871) gezeigt hat, die Gegenwart geringer Mengen Magnesia im Wasser. Um diese Verhältnisse näher aufzuklären, hat Verf. Wasser mit verschiedenen Mengen Kalk, Baryt und Magnesia versetzt und zur Härtebestimmung die Flüssigkeit einmal sogleich nach dem Zusatz der Seife geschüttelt, in anderen Fällen aber nach dem Zusatz erst einige Minuten mit dem Schütteln gewartet. Bei Gegenwart von Kalk oder Baryt, bezw. dieser beiden Erdalkalien, war es gleichgültig, in welcher Weise die Bestimmung vorgenommen wurde. Dagegen muß man bei Gegenwart von Magnesia nach dem Seifenzusatz noch einige Minuten warten und dann erst durchschütteln, weil sonst bereits Schaumbildung eintreten kann, bevor die Magnesia in Reaktion getreten ist. Denn die Kalk- und Barytsalze reagieren weit schneller mit der Seifenlösung als die Magnesiasalze. *W. Roth.*

A. Buisson: Über die Bestimmung des Ammoniaks im Wasser durch Neßler's Reagens. (Compt. rend. 1906, **143**, 289—291; auch Journ. Pharm. Chim. 1906, [6] **24**, 289—294.) — Der durch Neßler's Reagens in ammoniakhaltigem Wasser erzeugte braune Niederschlag besitzt nicht die Formel $NJ(Hg)_2 . H_2O$. die ihm beigelegt worden ist. Aus 40 l einer Lösung von Chlorammonium, die 0,006 g Ammoniak im Liter enthielt, wurde vom Verf. nach Zusatz von Neßler's Reagens und 15-tägigem Stehen mittels Porzellankerzen ein brauner Niederschlag abfiltriert, dessen Gewicht nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure 8,97 g betrug und der beim Waschen mit Äther 14 % Quecksilberjodid abgab. Die Analyse ergab die Formel $Hg_9N_4J_6$. Derselbe Körper ist bereits von François (Journ. Pharm. Chim. 1894, [5] **29**, 4) erhalten. Er ist amorph, in neutralen Lösungsmitteln unlöslich, löslich in Kaliumjodidlösung, die im Überschuß den gesamten Stickstoff in Form von Ammoniak abspaltet: $Hg_9N_4J_6 + 12\,KJ + 12H_2O = 9\,HgJ_2 + 4\,NH_3 + 12\,KOH$. Die umgekehrte Reaktion erklärt die Bildung des Niederschlags und das Entstehen einer gewissen Menge von Jodkalium. Wie Versuche zeigten, wirkt dieses Jodkalium lösend auf einen Teil des Niederschlages, sodaß eine gewisse Menge Ammoniak der Fällung entgeht (in einem Falle 21 %). Die Reaktion ist also nicht vollständig, es tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Die Bestimmung des Ammoniaks im Wasser durch Bestimmung des Quecksilbers in dem durch Neßler's Reagens hervorgerufenen Niederschlag ist ungenau. Bei der kolorimetrischen Bestimmung ist wahrscheinlich die Färbung der Vergleichslösung und der zu titrierenden Flüssigkeit nicht gleichartig.

wenn die den Gleichgewichtszustand bestimmenden Ursachen, Wärme, Verdünnung u. a. auf beide Lösungen verschieden wirken. *G. Sonntag.*

N. Tarugi: Über die Bestimmung kleiner Mengen Mangan und über eine neue Methode der Bildung von Glycerose. (Gaz. chim. Ital. 1906, **36**, I, 332—347.) — Mangansalze geben bekanntlich mit Bleioxyd und Salpetersäure eine violette Färbung. Diese Reaktion ist nach Verf. zuerst von Forchhammer 1820 erwähnt worden und ist richtig als Forchhammer-Crum'sche Reaktion zu bezeichnen. Zu kolorimetrischen Bestimmungen von Mangan eignet sich diese Reaktion nicht, weil sie zu sehr von den äußeren Bedingungen, der Temperatur, den angewandten Mengen der Reagentien, der Belichtung usw. abhängt. Ferner darf man bei dieser Reaktion nur vom Mangannitrat ausgehen, in das die anderen Mangansalze nicht immer übergeführt werden können, und schließlich ist die Reaktion bei Gegenwart von Kobalt und Nickel nicht immer durchführbar. Auch die Methoden von Brunner oder von Osmond geben keine zuverlässigen Resultate. Dagegen fand Verf., daß eine Lösung von Manganhydroxyd in Glycerin sich durch Luft oder rascher durch Sauerstoff bezw. Natriumhypochlorit oxydiert, und zwar unter Rotfärbung, deren Intensität durch die Menge des vorhandenen Mangans bedingt wird. — Zur Ausführung der Reaktion fügt man zu 5 ccm einer 1,1 ‰-igen Manganlösung 3 ccm Glycerin und 1 ccm 50 %-ige Natronlauge und läßt etwa 10 Minuten in der Kälte einen langsamen Sauerstoffstrom, bezw. 20 Minuten einen Luftstrom durchstreichen. Man kann auch zur Oxydation 10 ccm einer Natriumhypochloritlösung mit 3 % aktivem Chlor verwenden. Gleichzeitig läßt man auf 3 ccm Glycerin und 1 ccm Natronlauge tropfenweise eine 3,16 ‰-ige Kaliumpermanganatlösung fallen und berechnet aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter bis zur Erzielung einer gleichen Färbung die Menge des in der zu prüfenden Lösung vorhandenen Mangans. Mit dieser Reaktion kann man noch 0,01 mg Mangan nachweisen. Eisen, Nickel und Thallium sind auf die Färbung ohne Einfluß, Kobalt und Kupfer ebenfalls bei Mengen unter 1 ‰. Etwa angewendetes Natriumhypochlorit darf nicht zu reich an Chlor sein, weil sonst, besonders bei Gegenwart auch nur ganz geringer Spuren von Kobaltsalzen, infolge Einwirkung auf das Glycerin die Färbung verhindert wird. Glycerin wird nämlich, wie schon E. Fischer und Tafel (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1886, **19**, 1089; 1887, **20**, 2385; 1888, **21**, 3635) gefunden, durch Natriumhypochlorit bei Gegenwart von nur einem Tropfen einer 1 ‰-igen Kobaltsalzlösung in Glycerose übergeführt, die durch ihr Hydrazon, Schmelzpunkt 158—159°, identifiziert wurde. Wahrscheinlich entstehen hierbei intermediär blaugefärbte peroxydartige Verbindungen des Kobalts. Ganz ähnliche Beobachtungen machte Verf. auch ohne Natriumhypochlorit bei Gegenwart von Kobaltsalzen, über 2 %. Kupfersalze wirken in Mengen unter 1 % nicht störend. Bei größeren Mengen fällt man sie zweckmäßig durch metallisches Eisen aus, wofern keine anderen Salze, außer von Mangan, vorhanden sind. Bei Gegenwart von Chrom, Kobalt und Kupfer kann man auch die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumpersulfat erhitzen und den das Mangan enthaltenden Niederschlag waschen, in Salzsäure lösen und kolorimetrisch in der angegebenen Weise prüfen. Die Rotfärbung ist wohl in der Weise zu erklären, daß zunächst ein farbloses lösliches Manganonatriumglycerinat entsteht, das dann in gefärbtes Manganisalz verwandelt wird. *W. Roth.*

Johannes Prescher: Zur Bestimmung des Mangans im Trinkwasser. (Pharm. Zentralhalle 1906, **47**, 799—802). — Das Vorhandensein von Mangan im Trinkwasser verrät sich unter anderem durch einen widrigen Geschmack und Braunwerden der Wäsche bei Chlorkalkzusatz. Chemisch wird es nachgewiesen durch Grünfärbung des mit Natriumcarbonat und Kalinitrat auf dem Platinblech geschmolzenen Glührückstandes. Die weitere empfindliche Reaktion auf Mangan — Überführung in Permanganat durch Oxydation mit Bleiperoxyd oder Mennige und

Salpetersäure — kann bei Wasser unter Umständen ausbleiben, sie wird negativ ausfallen bei Gegenwart von Chlorverbindungen. Zur quantitativen Bestimmung des Mangans im Wasser schlägt der Verf. folgendes Titrationsverfahren vor: Den Abdampfrückstand aus 1 l Wasser löst man unter Erhitzen in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben in 50 ccm starker Salpetersäure und setzt weitere 50 ccm Salpetersäure hinzu. Nach Einsetzen eines kleinen Trichters erhitzt man zum Kochen und fügt der Lösung 10—15 g Kaliumchlorat hinzu (Flamme entfernen!). Man erhitzt wieder, wobei das Peroxyd sich abzuscheiden beginnt und Chlor entwickelt wird; nach $^1/_4$-stündigem Erhitzen ist alles Mangan gefällt. Nach der Verdünnung mit der gleichen Menge heißen Wassers kühlt man ab, filtriert durch ein doppeltes Filter und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser bis zum Aufhören der saueren Reaktion aus. Dann bringt man das Filter mit dem Rückstand in den Kolben zurück und übergießt mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) und 20 ccm einer Oxalsäurelösung von bestimmtem Gehalt (4,67 g im Liter). Darauf schwenkt man den Kolben bis das Filter in kleinste Fasern zerteilt erscheint und erwärmt das Gemisch im Wasserbade, bis alles Manganperoxyd gelöst ist. Sollte die abgemessene Menge Oxalsäure hierzu nicht reichen, so gibt man wiederholt weitere 10 ccm hinzu, bis der Erfolg eingetreten ist. Ermittelt man nun die unzersetzt gebliebene Menge angewendeter Oxalsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat, so ergibt sich aus der Differenz die Menge der durch Manganperoxyd zersetzten Oxalsäure und aus dieser der Gehalt an Mangan. Der Verf. empfiehlt, den Titer der Oxalsäure so zu wählen, daß jedem ccm 2 mg Mangan entspricht (4,67 g reiner Oxalsäure im Liter). In gleicher Weise sind für eine Kaliumpermanganatlösung, von welcher 10 ccm der gleichen Menge Oxalsäure entsprechen sollen, 2,31 g Kaliumpermanganat im Liter ausgekochtem Wasser erforderlich. *C. A. Neufeld.*

Haupt: Über den Nachweis des Einfließens von Schleusenwasser in Brunnenwasser. (Pharm. Zentralhalle 1906, **47**, 907—908.) — Für den Nachweis unterirdischer Zuflüsse werden mit Erfolg verschiedene Farbstoffe, vornehmlich Eosin und Fluorescein angewandt. Diese können aber nur zum Ziele führen, wenn es sich um Fluß- und Quellwasser oder um nur mäßig verunreinigte Wasserläufe handelt. Bei Schmutzwasserläufen, wie Schleusenwasser, die fäulnisfähige suspendierte Stoffe enthalten, werden die Farbstofflösungen selbst bei Anwendung reichlicher Mengen (30 g und mehr festen Farbstoff) zum größten Teil ausgefällt. Die wenig gefärbte übrig bleibende Lösung wird bei der Filtration durch eine mehrere Meter dicke Bodenschicht endlich noch den Rest ihres Farbstoffes abgeben. In diesem Falle bewährt sich das von H. Nördlinger (Pharm. Zentralhalle 1894, **35**, 109) zuerst empfohlene Saprol und ähnliche Stoffe, von welchen je nach der Wassermenge 100 bis 1000 g anzuwenden sind. Wenn irgend möglich, wird vorher die betreffende Schleusenabteilung durch Aufstauen unter Druck gesetzt und gleichzeitig der zu untersuchende Brunnen leer gepumpt. Nach mehr oder weniger langer Zeit macht sich, wenn überhaupt eine Kommunikation besteht, der Geruch des Saprols, das noch in einer Verdünnung 1:1000000 gerochen wird, bemerkbar. *C. A. Neufeld.*

A. Gautier: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einige Oxyde von Metallen und Metalloiden. Anwendungen auf die vulkanischen Erscheinungen und die Thermalwässer. (Compt. rend. 1906, **143**, 7—12; Chem. Zentrbl. 1906, II, 586.)

Charles Moureu: Über die seltenen Gase der Thermalquellen I. Allgemeines Vorkommen von Argon und Helium. (Journ. Pharm. Chim. 1906, **24**, 337—350.)

C. Mayer: Die Gewinnung des Kochsalzes in der Türkei. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1117.)

C. A. Garcia: Über die Bestimmung der organischen Substanz mittels Permanganat in alkalischer und sauerer Lösung. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, **23**, 131—134.) — Vergl. Z. 1907, **14**, 546.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Honig.

Preußen. Rechtsprechung. Urteil des Kammergerichts betr. Honig. (2. L. 593—06.) (Nach einer Abschrift des Urteils.) I. Urteil des Schöffengerichts Berlin-Mitte (139 D 721—06). — In der Strafsache gegen den Fabrikanten S., wegen Nahrungsmittelverfälschung etc. hat das königliche Schöffengericht in Berlin-Mitte, Abteilung 139, in der Sitzung vom 6. Juli 1906, für Recht erkannt: Der Angeklagte wird kostenpflichtig wegen Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz, zugleich Vergehens gegen das Reichsgesetz vom 27. Mai 1896 zu 200 M. Geldstrafe, im Unvermögensfalle zu zwanzig Tagen Gefängnis verurteilt.

Gründe: Der Angeklagte betreibt seit geraumer Zeit in den Kellerräumen des Hauses G. hier, die Fabrikation von sog. Kunsthonig. Er vertreibt sein Produkt im großen und inseriert zu diesem Zwecke in verschiedenen Zeitungen. So hat er in dem Blatte „Z." und der „Beilage zum Sonntagsblatt" folgendes Inserat erlassen: „Pr. Tafelhonig in Emaille-Eimer 10 Pfd. schwer versende zur Probe für 3,10 Mark franko etc." Die Eimer, in denen das Produkt sich befindet, sind ebenfalls mit Etiketten mit der Aufschrift „Pr. Tafelhonig" versehen, die Töpfe, die ebenfalls zur Versendung des Produktes benutzt wurden, mit einem Zettel mit dem Aufdruck „feinster Tafel-Zuckerhonig". Auch nennt der Angeklagte in seiner „Billigen Preisliste No. 3" sein Geschäft „Honig-Großhandlung" und spricht in ihr ferner von seinem Produkt schlechthin als Honig. Auf den oben gedachten Etiketten ist der Zusammensetzung des Produkts entweder überhaupt nicht oder nur in kleiner Schriftform Erwähnung getan. Das Produkt des Angeklagten besteht in der Hauptsache aus Zuckersirup, diesem ist Honig nur in ganz geringen Mengen und nur deshalb beigegeben, um das Produkt mit dem Geschmacke und dem Duft des Honigs zu versehen. Diese Zusammensetzung des Fabrikates ist dem Angeklagten als dem alleinigen Verfertiger wohl bekannt. Das Produkt wurde über ganz Deutschland, hauptsächlich nach der Provinz vertrieben. Gesundheitsschädlich ist es nicht. — Vorstehender Sachverhalt ist teils durch die eigenen Angaben des Angeklagten, teils durch das eidliche Gutachten des Sachverständigen, dem das Gericht in allen Punkten beitritt, erwiesen. Unter „Honig" versteht man den von den Bienen aus den Nektarien der Blüten gesammelten und in besondere Zellen des Stockes entleerten, süßen harzigen Saft. Alle diese Begriffsmerkmale des Honigs, der eben ein Naturprodukt ist, sind bei dem Kunstprodukt des Angeklagten nicht gegeben. Dasselbe ist mithin gar kein Honig, und darf daher auch nicht als solcher, sondern höchstens als Honig-Ersatz oder mit Honig aromatisierter Sirup bezeichnet werden. Die Bezeichnung als „Honig" ist lediglich geeignet, die breite und unerfahrene Masse des kaufenden Publikums in den Glauben zu versetzen, daß es sich wirklich um ein Naturprodukt handele. Wenn der Angeklagte sein Produkt unter dem Namen „Pr. Tafel-Honig" ausgeboten und in den Verkehr gebracht hat, so kann hierin nach der Überzeugung des Gerichts für ihn keine Entschuldigung sondern eher nur eine Belastung liegen, da nach allgemeinem Brauch gerade die vorzüglichsten Erzeugnisse eines Geschäftszweiges mit dem Zusatze „Tafel" versehen zu werden pflegen, (z. B. Tafel-Butter, Tafel-Obst etc.) das Publikum also durch obigen Zusatz, zumal jeder Unbefangene das „Pr." nicht als „präpariert" sondern für „Prima" lesen wird. erst recht eine tadellose Beschaffenheit und hervorragende Eigenschaften der Ware annehmen wird. Der Angeklagte hat, wie dem Gericht nicht zweifelhaft ist, das Produkt in der Absicht hergestellt, es zu verkaufen, zum besseren Absatze es als Honig zu bezeichnen und das kaufende Publikum über die Art und Weise der Herstellung in eine Täuschung zu versetzen. Er hat es ferner unter der Bezeichnung als Honig feilgehalten, da Inserate obigen Inhalts in öffentlichen Zeitungen dazu dienen und dienen sollen, die Leser auf das Vorhandensein eines Verkäufers derartiger Ware aufmerksam zu machen, und es auffordern, sich mit dem Inserenten behufs Ankaufs des angepriesenen Gegenstandes in Verbindung zu setzen. Zweifellos wollte der Angeklagte durch derartige Annoncen, die ja durch den verlangten geringen Preis augenfällig waren, den Anschein eines besonders günstigen Angebots erwecken und das Publikum zu Kaufordres veranlassen. Diese hätte er aber nicht erhalten, wenn er in dem Inserate gleichzeitig wahrheitsmäßig die Beschaffenheit und Herstellungsweise seines Produktes erläutert hätte. Der unerfahrene Leser eines Inserats des Angeklagten mußte vielmehr Glaubens sein, derselbe sei willens und imstande, aus irgendwelchen Gründen für wenig Geld guten Honig zu verkaufen. Wenn er in Preislisten, die er den Kleinhändlern bei Übersendung seiner Ware des öfteren mitschickte, die Herstellungsweise seines Produktes deklarierte, so ist dies für die Frage, ob er Nahrungsmittel zum Zwecke der Täuschung hergestellt hat, unerheblich, da er ganz genau wußte, daß die Beschaffenheit seiner Ware dem bei Kleinhändlern kaufenden Publikum nicht mitgeteilt wird. Nach alledem ist der Angeklagte überführt, zu Berlin im Jahre 1906 durch eine fortgesetzte Handlung zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr Nahrungsmittel nachgemacht, auch wissentlich nachgemachte Nahrungsmittel unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft und unter

einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilgeboten und durch dieselbe Handlung in der Absicht, den Anschein eines besonders günstigen Angebots hervorzurufen in öffentlichen Bekanntmachungen die für einen größeren Kreis von Personen bestimmt sind, über die Beschaffenheit von Waren zur Irreführung geeignete Angaben tatsächlicher Art gemacht zu haben. Er hat sich der Vergehen gegen § 10 Absatz 1, 2 des Gesetzes vom 14. 5. 1879, § 4 Absatz 1 des Gesetzes vom 27. 5 1896 und § 73 Strafgesetzbuches schuldig gemacht. Strafantrag ist, soweit erforderlich, gestellt. Die Strafe war nach § 73 Strafgesetzbuches aus § 10 des Gesetzes vom 14. 5. 1879 zu bemessen. Hierbei kam strafmehrend in Betracht, daß der Angeklagte vollkommen plan- und fabrikmäßig sich dem Vertrieb seines Produktes gewidmet und aus den Einkünften dieser strafbaren Tätigkeit längere Zeit allein seinen Unterhalt bestritten hat. Auch wird durch derlei Manipulationen der reelle Handel schwer geschädigt. Andererseits wurde die bisherige Unbescholtenheit des Angeklagten mindernd erwogen. In Erwägung alles dessen erschien die erkannte Strafe angemessen. Den Kostenpunkt regelt § 497 Strafprozeßordnung.

II. Urteil des Landgerichts Berlin (26. O. 163—06). — In der Strafsache gegen den Fabrikanten F. S., wegen Nahrungsmittelverfälschung etc. hat auf die von dem Angeklagten gegen das Urteil des Königlichen Schöffengerichts Berlin-Mitte Abteilung 138 vom 6. Juli 1906 eingelegte Berufung die Ferien-Strafkammer 8a des Königlichen Landgerichts I in Berlin in der Sitzung vom 5. September 1906 für Recht erkannt: Die Berufung des Angeklagten wird auf seine Kosten verworfen.

Gründe: Durch das angefochtene Urteil ist der Angeklagte wegen Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz und das Reichsgesetz vom 27. Mai 1896 zu 200 M. Geldstrafe verurteilt worden. Hiergegen hat der Angeklagte frist- und formgerecht die Berufung eingelegt. In der Hauptverhandlung vor dem Berufungsgericht ist folgender Sachverhalt festgestellt: Der Angeklagte betreibt in Berlin seit geraumer Zeit ein Kunst-Honig-Geschäft. Er stellt den Kunsthonig selbst her, indem er echten Bienenhonig mit Zucker und Wasser in dem Verhältnis von 1 zu 10 vermengt. Dies Fabrikat vertreibt er unter Entfaltung einer großen Reklame hauptsächlich in der Provinz an Wiederverkäufer und auch an Konsumenten. Er versendet Preislisten, in denen er sein Geschäft „Honig-Großhandlung“, sein Fabrikat „Honig, feinster Tafel-Honig“ nennt. Daneben spricht er wiederholt von „präp. Honig“. Der Angeklagte versendet die Ware in Emaille-Eimern, Töpfen, Kannen. Auf die Gefäße klebt er Etiketten, welche die Aufschrift haben: „Feinster-Tafel-Zucker-Honig“, und „Pr. Tafel-Honig, F. S. Berlin ... Honig-Versand-Geschäft“. Schräg darunter befindet sich in kleiner Schrift die Notiz: „Pr. Tafel-Honig besteht aus gar. rein. Bienenhonig und Raffinade“. Der Angeklagte hat ferner in verschiedenen Zeitungen seine Ware zum Kaufe angeboten. So hat er in der „Beilage zum Sonntagsblatt“ und in der Zeitschrift „Z.“ folgendes Inserat veröffentlicht: „Pr. Tafelhonig in Emailleeimer 10 Pf. schwer, versende zur Probe für 3,10 M. fr. Honig-S. Das geschilderte Verhalten des Angeklagten erhält zunächst den Tatbestand des § 10 Ziffer 1, 2 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879. Das vom Angeklagten hergestellte Fabrikat ist eine Nachahmung eines Nahrungs- und Genußmittels, nämlich echten Honigs, d. h. des von Bienen in besondere Zellen des Bienenstockes entleerten süßen, harzigen Saftes. Bei dem Verkaufe der Ware verschweigt der Angeklagte, daß es sich nicht um ein Natur-, sondern um ein Kunstprodukt handelt, das nur zum allerkleinsten Teil aus Honig besteht. — Die Täuschungsmöglichkeit bestreitet freilich der Angeklagte, indem er auf den ausserordentlich niedrigen Preis seines Fabrikates hinweist, der keinen verständigen Menschen darüber im Zweifel lassen könne, daß ihm nicht reiner Blütenhonig angeboten werde, und indem er ferner geltend macht, daß er in den Preislisten und auf den Etiketten den Honig als „pr.“ oder „präp.“ das heißt präparierten Honig und auch ausdrücklich als Zuckerhonig bezeichnet habe. Auf die Höhe des Preises kann es aber schon um deswillen nicht ankommen, weil wie der Sachverständige Professor Dr. J. in seinem zur Verlesung gelangten, in erster Instanz erstatteten Gutachten zutreffend ausspricht, das Publikum die Preise für echten Honig nicht genügend kennt, es auch nicht beurteilen kann, aus welchen Gründen es einem Händler im einzelnen Falle möglich ist, die Preise erheblich herabzusetzen. Es ist ferner auch nicht richtig, daß der Angeklagte bei dem Verkaufe darauf, daß sie ein Kunstprodukt sei, hinreichend aufmerksam gemacht hat. In der Preisliste spricht er allerdings von „präp.“ Honig. Darunter versteht aber der Durchschnittsleser nicht einen Kunsthonig, sondern im Gegenteil einen besonders hergerichteten, besonders sorgfältig behandelten Honig. Dies muß um so eher angenommen werden, als der Angeklagte in derselben Preisliste seinen Honig als „feinsten Tafel-Honig“ bezeichnet. — Auf einer Etikette befindet sich schräg an der Seite in kleiner Schrift die Mitteilung, daß der Honig aus reinem Bienenhonig und Raffinade bestehe. Auch dies reicht nicht aus. Denn einmal kann man danach irrig glauben, der Hauptbestandteil sei der Bienenhonig, und dann lautet die zunächst in die Augen fallende, groß gedruckte Aufschrift des Etikettes: „Pr. Tafel-Honig“. Sowohl die Bezeichnung „Tafel“-Honig wie der Zusatz „pr.“ der von jedem Leser als Abkürzung von „prima“ und nicht, wie der Angeklagte meint, von „präpariert“ verstanden wird, leitet zu der Annahme hin, daß es sich um eine besonders gute, also reine unverfälschte Ware handelt.

Daß auf einer anderen Etikette der Angeklagte sein Fabrikat „Feinster Tafel-Zucker-Honig“ genannt hat, ist um deswillen unerheblich, weil auch diese Angabe die Beschaffenheit der Ware nicht genügend deutlich erkennen läßt. In den Zeitungsinseraten preist der Angeklagte desgleichen „pr. Tafel-Honig“ an. Dabei muß auch erwogen werden, daß die Käufer die Aufschriften der Gefäße erst zu Gesicht bekommen, wenn sie nach den Anpreisungen Ware beziehen, und daß man unter Zuckerhonig im Gegensatz zu Blütenhonig auch das Naturprodukt versteht, das von Bienen, die nur im Stock gehalten und dort mit Zucker gefüttert werden, gewonnen wird. Der Angeklagte hat also die Ware unter Verschweigung des Umstandes, daß sie nachgemacht sei, verkauft und hat sie gleichzeitig, wie aus dem Gesagten sich ergibt, unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilgehalten. Daraus ist rückschließend zu folgern, daß auch die Herstellung der Ware zum Zwecke der Täuschung erfolgt ist, nämlich zu dem von dem Angeklagten gewollten Zweck, sein Fabrikat als echten Honig abzusetzen. Da der Angeklagte allein Verfertiger der Ware gewesen ist, so hat er auch wissentlich gehandelt. Das Verhalten des Angeklagten verstößt ferner gegen § 4 des Gesetzes vom 27. Mai 1896 dadurch, daß er in Zeitungen die von ihm hergestellte Ware als pr. Tafel-Honig bezeichnete, hat er über Beschaffenheit und Herstellungsart der Ware wissentlich unwahre und zur Irreführung geeignete Angaben tatsächlicher Art gemacht. Denn die Bekanntmachung ist nur dahin zu verstehen, daß die angepriesene Ware ein Naturprodukt, nämlich echter Bienenhonig sei, was sie tatsächlich nicht ist. Nach § 13 des Gesetzes tritt die Strafverfolgung nur auf Antrag ein. Das Recht, den Strafantrag zu stellen, steht jedem Gewerbetreibenden, der Waren oder Leistungen gleicher oder verwandter Art herstellt, sowie den Verbänden zur Förderung gewerblicher Interessen zu, soweit die Verbände als solche in bürgerlichen Rechtsstreitigkeiten klagen können. Im vorliegenden Falle hat den Strafantrag gestellt der Bezirksvorsteher Z. des Imker-Vereins für den Bezirk Freiburg i. B. Zu Unrecht erachtet der Angeklagte den Strafantrag für nicht genügend. Der genannte Verein ist nach den überreichten Satzungen ein eingetragener Verein im Sinne der §§ 21 ff. Bürgerlichen Gesetzbuches. Er dient der Förderung gewerblicher Interessen, nämlich nach § 2 der Satzungen dem Zwecke die Bienenzucht zu fördern. Im § 8 ist gesagt: „Der Vorstand des Vereins besteht aus dem 1. Bezirksvorsteher, 2. Bezirksvorsteher, dem Schriftführer, dem Rechner, den Beiräten. Der Vorstand hat die gesamten Geschäfte des Vereins zu besorgen etc.“. § 5 fährt fort: „Den Vorstand im Sinne des Bürgerlichen Gesetzbuches (§ 26) bildet der erste Bezirksvorsteher, — im Falle seiner Verhinderung der zweite Bezirksvorsteher, — welcher den Verein nach außen, gerichtlich und außergerichtlich vertritt. Darnach ist zur Stellung eines Strafantrages allein befugt der erste Bezirksvorsteher. Es ist nicht erforderlich, wie der Angeklagte annimmt, ein Zusammenwirken der in § 8 genannten 7 Vorstandsmitglieder. Am Schlusse der Satzungen ist als Mitglied des Vorstandes an erster Stelle genannt Z. Es unterliegt für das Gericht keinem Zweifel, daß Z. der erste Bezirksvorsteher und mit dem Antragsteller identisch ist. Darnach ist der Strafantrag ordnungsgemäß gestellt. — Der Angeklagte hat den Handel mit dem von ihm hergestellten Kunsthonig im Jahre 1906 Monate hindurch ununterbrochen betrieben. Da sein Handel aus einem einmal gefaßten Vorsatz entsprang und äußerlich gleichförmig gewesen ist, so liegt eine fortgesetzte Handlung vor. Nach alledem war in Übereinstimmung mit dem Schöffengericht die tatsächliche Feststellung dahin zu treffen, daß der Angeklagte in Berlin im Jahre 1906 durch eine fortgesetzte Handlung zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr Nahrungsmittel nachgemacht und wissentlich nachgemachte Nahrungsmittel unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft und unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilgeboten hat, ferner durch dieselbe Handlung in der Absicht, den Anschein eines besonders günstigen Angebots hervorzurufen, in öffentlichen Bekanntmachungen über die Beschaffenheit von Waren zur Irreführung geeignete Angaben tatsächlicher Art gemacht hat. — Vergehen nach §§ 10 Absatz 1, 2 des Gesetzes vom 14. Mai 1879, § 8 Absatz 1 des Gesetzes vom 27. Mai 1896, § 73 Reichsstrafgesetzbuches. — Nach § 73 Reichsstrafgesetzbuches war die Strafe aus dem Gesetze vom 14. Mai 1879 zu bestimmen. Bei der Abmessung der Strafe kam in Betracht, daß das strafbare Verhalten des Angeklagten sich geraume Zeit hindurch fortgesetzt und einen großen Umfang angenommen hat, daß ferner nur eine empfindliche Strafe geeignet ist, den Angeklagten von weiteren Zuwiderhandlungen abzuschrecken. Die von dem Vorderrichter erkannte Strafe erschien unter Berücksichtigung dieser Umstände angemessen. Die Berufung des Angeklagten war sonach zu verwerfen.

III. Urteil des Kammergerichtes Berlin. (2 L 593—05.) In der Strafsache gegen den Fabrikanten Friedrich S. in Berlin wegen Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz und zugleich gegen das Reichsgesetz vom 27. Mai 1896 hat auf die von dem Angeklagten gegen das Urteil der Ferienstrafkammer 8a des Königlichen Landgerichts I in Berlin vom 5. September 1906 eingelegte Revision der 2. Strafsenat des Königlichen Kammergerichts in Berlin in der Sitzung vom 21. Dezember 1906 für Recht erkannt: Die Revision des Angeklagten gegen das Urteil der Ferienstrafkammer 8a des Königlichen Landgerichts I in Berlin vom 5. September 1906 wird auf Kosten des Angeklagten zurückgewiesen.

Gründe: Der Revision des Angeklagten, die allgemein Verletzung materieller Rechts-

normen rügt, war der Erfolg zu versagen. Die Revision scheitert an den tatsächlichen Feststellungen des Vorderrichters, auf welche § 10 No. 1 und 2 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879, die §§ 4 Absatz 1 12 des Gesetzes zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbes vom 27. Mai 1896 und § 73 Strafgesetzbuches ohne erkennbaren Rechtsirrtum angewendet sind. Der Berufungsrichter hat bedenkenfrei festgestellt, daß die von dem Angeklagten vertriebene Ware, die ein Nahrungs- und Genußmittel bilde, anstatt aus Bienenhonig nur zum allerkleinsten Teil aus Honig, im übrigen aber aus anderen Substanzen bestanden habe und daß der Angeklagte diese Ware selbst verfertigt und damit Nahrungsmittel nachgemacht habe. Daß der Angeklagte dieses Nachmachen von Nahrungsmitteln zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr vorgenommen habe, hat der Vorderrichter ohne Rechtsirrtum aus der Bezeichnung der Ware und weiter daraus geschlossen, daß der Angeklagte bezweckte, sein Fabrikat unter diesen Bezeichnungen als echten Honig abzusetzen. Mit Recht hat der Vorderrichter darauf hingewiesen, daß das Publikum unter der Bezeichnung „pr." Honig nicht „präparierten", sondern „prima"-Honig, also eine Ware von besonderer Güte verstehe und daß unter „präp." Honig in der Regel ein besonders sorgfältig behandelter Honig verstanden werde, daß aber die sonstigen Angaben des Angeklagten über seine Ware wie „Tafel-Honig" oder „Tafel-Zucker-Honig" sowie die Bemerkung auf der Etikette, daß die Ware aus Bienenhonig und Raffinade bestehe, nicht geeignet seien, das Publikum über die wahre Zusammensetzung des Fabrikates genügend aufzuklären. Die Rüge, daß der Berufungsrichter den geringen Preis der Ware nicht gewürdigt habe, ist unbeachtlich, da es sich bei der Berücksichtigung der Preisbemessung der Ware für die Strafbarkeit des Verhaltens des Angeklagten nicht um eine Rechtsfrage, sondern um eine Frage der Beweiswürdigung handelt, die nach § 376 Strafprozeßordnung der Prüfung des Revisionsgerichts entzogen ist. Mit der Feststellung, daß der Angeklagte seine Ware in der dargelegten Zusammensetzung selbst verfertigt und unter den angegebenen Bezeichnungen vertrieben und in Zeitungen und durch Preislisten angepriesen hat, woraus ohne weiteres hervorgeht, daß er die Ware zum Verkauf bereit gehalten, hat das Berufungsgericht zugleich auch festgestellt, daß der Angeklagte wissentlich Nahrungsmittel, welche nachgemacht waren, unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft und unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilgehalten hat. Damit ist aber auch zugleich die Feststellung begründet, daß der Angeklagte in der Absicht, den Anschein eines besonders günstigen Angebotes hervorzurufen, in öffentlichen Bekanntmachungen über die Beschaffenheit von Waren zur Irreführung geeignete Angaben tatsächlicher Art gemacht hat. Demnach hat das angefochtene Urteil die Merkmale, die den Tatbestand der Vergehen gegen § 10 Ziffer 1 und 2 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 und gegen § 4 des Gesetzes vom 27. Mai 1896 bilden, ohne ersichtlichen Rechtsirrtum festgestellt. Wenn die Revision ferner rügt, daß der nach § 12 des Gesetzes vom 27. Mai 1896 erforderliche Strafantrag nicht vorliege, so kann dies nicht anerkannt werden, vielmehr ist in Übereinstimmung mit dem Vorderrichter anzunehmen, daß ein giltiger Strafantrag gestellt worden ist. Nach den Satzungen des Imkervereins für den Bezirk Freiburg i. B., eingetragener Verein, besteht der Vorstand des Vereins aus den im § 4 genannten Personen. Dieser Vorstand hat offenbar die inneren Angelegenheiten des Vereins zu besorgen, während die nach § 5 der Satzungen den Vorstand bildenden Personen den Verein nach außen zu vertreten haben, damit in diesen Fällen nicht die im § 4 genannten Personen zusammen tätig zu werden brauchen. Die nach § 5 der Satzungen den Vorstand bildende Person gehört zugleich zu den im § 4 genannten Personen, sie ist allein zur Vertretung des Vereins nach außen ermächtigt und daher zur Stellung des Strafantrages befugt, daß der mit dem Namen Z. unter der Bezeichnung als Bezirksvorsteher unterzeichnete Strafantrag von dem ersten Bezirksvorsteher herrührt, der nach § 5 der Satzungen den Vorstand bildet, hat das Berufungsgericht bedenkenfrei festgestellt. An dieser Feststellung muß die weitere Rüge bezüglich des Strafantrages gemäß § 376 Strafprozeßordnung scheitern.

Daß die Vergehen gegen § 10 Ziffer 1 und 2 des Nahrungsmittelgesetzes in Idealkonkurrenz zueinander stehen können, unterliegt, wie auch in der Rechtsprechung des Reichsgerichts wiederholt angenommen ist, keinen rechtlichen Bedenken, sodaß das Berufungsgericht in der Anwendung des § 73 Strafgesetzbuches nicht fehlgegangen ist. (Vergl. die Urteile des Reichsgerichts vom 11. Dezember 1884 und vom 2. Februar 1894, Entscheidung des Reichsgerichts in Strafsachen Band 11 S. 355 und Band 25 S. 101.) Da der Berufungsrichter eine fortgesetzte Handlung für vorliegend erachtet, also das Handeln des Angeklagten als aus einem Vorsatz entsprungen angesehen hat und die Handlung mit den Merkmalen des § 10 Ziffer 1 zu der Handlung mit den Merkmalen des § 10 Ziffer 2 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 gewissermaßen in dem Verhältnis einer Vorbereitungs- zur Ausführungshandlung steht, so konnte ohne Bedenken das ganze Verhalten des Angeklagten als eine einheitliche Handlung aufgefaßt werden, welche zugleich die Tatbestandsmerkmale des § 10 Ziffer 1 und 2 des Nahrungsmittelgesetzes verwirklicht hat. Dasselbe gilt in bezug auf das Vergehen gegen § 4 des Gesetzes vom 27. Mai 1896 insofern, als der Verstoß gegen diese Bestimmung sich als eine Teilhandlung des Vergehens gegen § 10 Ziffer 2 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 darstellt, sodaß auch hier der Anwendung des § 73 Strafgesetzbuches kein rechtliches Bedenken entgegensteht.

Der Angeklagte mußte nun nach dem die schwerere Strafe androhenden Gesetze bestraft werden, dies ist das Gesetz vom 14. Mai 1879, da dieses außer der Geldstrafe auch Gefängnisstrafe androht. Aus diesem Gesetz ist auch gegen den Angeklagten auf Strafe erkannt worden, sodaß die Rüge der Revision, die Strafe sei nicht aus dem die schwerste Strafe androhenden Gesetze verhängt worden, verfehlt erscheint. Demnach war die Revision als unbegründet zurückzuweisen. Die Kosten des erfolglos eingelegten Rechtsmittels fallen nach § 505 Strafprozeßordnung dem Angeklagten zur Last.

Spirituosen und Essig.

Preußen. Rechtsprechung. Urteil des Landgerichts Berlin I und des Kammergerichts betr. Rum. (Nach Abschriften der Urteile.) I. Urteil des Landgerichts Berlin I. In der Strafsache gegen den Kaufmann F. R. E. in Berlin wegen Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz hat auf die von dem Angeklagten gegen das Urteil des Königlichen Schöffengerichts I Berlin vom 12. April 1906 eingelegte Berufung die 5. Strafkammer des Königlichen Landgerichts I in Berlin in der Sitzung vom 2. November 1906 für Recht erkannt: Die Berufung des Angeklagten wird kostenpflichtig verworfen.

Gründe: Durch das vorbezeichnete Urteil ist unter der tatsächlichen Feststellung, daß der Angeklagte zu Berlin bezw. Annaburg und Buchholz im Jahre 1905 durch eine und dieselbe Handlung zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr Nahrungs- und Genußmittel verfälscht und wissentlich diese Nahrungs- und Genußmittel, welche verfälscht waren, unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft hat, auf Grund des § 10 No. 1 und 2 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 der Angeklagte zu einer Geldstrafe von 40 M., im Nichtbeitreibungsfalle zu 8 Tagen Gefängnis verurteilt worden. — Gegen dieses Urteil hat der Angeklagte Berufung eingelegt. In der Hauptverhandlung zweiter Instanz hat sich auf Grund der Angaben des Angeklagten und der Vernehmung des Dr. M. als Zeugen und Sachverständigen, sowie des Professors Dr. J., des Weinhändlers W. und des Fabrikanten P. folgendes ergeben: Im Herbst 1905 lieferte der Angeklagte dem Materialwarenhändler L. in A. sowie der verehelichten G. in B. Rum in Flaschen, die mit folgenden Etiketten versehen waren:

The Star of Jamaica
(Abbildung der Insel Jamaica)
Englisch
Very Fine Royal Tea
Rum
sold by
Erfurth Brockers et Co.

Der Angeklagte hat den Rum unter derselben Marke von der Firma L. et B. in London bezogen. Vor der Lieferung hat er dem Rum, der ursprünglich 72—73 % Alkoholgehalt hatte, soviel Wasser zugesetzt, daß sein Alkoholgehalt dadurch auf etwa 45 % herabgesetzt wurde. Der Angeklagte behauptet sich hierzu für berechtigt gehalten zu haben, da es in Deutschland allgemein üblich sei, den aus England bezogenen Rum selbst bis auf 38 % Alkoholgehalt herunterzusetzen. Er führt weiter aus, der Rum werde in dem konzentrierten Zustande vom Großhandel importiert, um ihn nicht mit einem zu hohen Zoll zu belasten, der nach dem Gewicht berechnet werde und für das Kilogramm, das schon von 2,40 M. an verkauft werde, 1,60—1,80 M. betrage. In seinem ursprünglichen Zustande, das heißt mit einem Alkoholgehalt von 72—75 % könne er nicht getrunken werden, werde so auch in England nicht verwendet. Zum Genußmittel werde der Rum erst durch Streckung, nämlich durch den Zusatz von Wasser. Da bis dahin der Rum noch kein Genußmittel sei, könne in der von ihm vorgenommenen Streckung eine Verfälschung nicht gefunden werden. Durch den Zusatz von Wasser werde dem Rum aber auch keineswegs der Charakter als Rum genommen. Die landläufige Bezeichnung des mit Wasser gestreckten Rums als Jamaica-Rum entspreche nur dieser Anschauung. Wenn im vorliegenden Falle der gestreckte Rum als Very Fine Royal Tea Rum bezeichnet sei, so seien das lediglich Ausdrücke der Reklame. Wenn er also den gestreckten Rum unter der erwähnten Bezeichnung verkauft habe, so habe er nicht mit dem Bewußtsein gehandelt, etwas zu verkaufen, das im Handel und Verkehr nicht mehr als Rum bezeichnet werden könne. Diese Verteidigung des Angeklagten muß als verfehlt angesehen werden. Das Gesetz, gegen das verstoßen zu haben ihm zum Vorwurf gemacht wird, ist ergangen zum Schutze des konsumierenden Publikums. Es fragt sich deshalb, was das Publikum von der ihm verkauften Ware erwartet und nach vernünftiger Beurteilung der Verhältnisse erwarten darf. Bei Beantwortung dieser Frage können nicht die Anschauungen des Großhandels, dem der Angeklagte angehört, maßgebend sein und deshalb scheidet vor allem das diese Anschauungen vertretende Gutachten der Handelskammer zu Berlin vom 10. September 1906 aus, das sich dahin ausspricht, daß unter der Bezeichnung „The Star of Jamaica Englisch Very Fine Royal Tea Rum“ verkaufter Rum, der durch Zusatz von Wasser auf einen Alkoholgehalt von 45—55 % gebracht ist, nicht zu beanstanden sei. Im Publikum ist es allgemein bekannt, daß im Handel verschie-

dene Sorten von Rum erscheinen; das Publikum weiß auch, daß alle diese Sorten, die bald als Jamaica-Rum, bald als alter oder feiner Jamaica-Rum, zuweilen auch als echter Jamaica-Rum bezeichnet werden, verschieden in ihrer Qualität, namentlich auch verschieden im Gehalt an Alkohol und dem dem Rum eigentümlichen Aroma sind. Der hier in Rede stehende Rum ist nun aber unter einer Etikette verkauft, die eingangs näher beschrieben ist und die wesentlich von den sonst in Deutschland gebräuchlichen Bezeichnungen abweicht und deshalb besonders auffällt. Der Wortlaut dieser ganz in englischer Sprache abgefaßten Etikette, namentlich die Bezeichnung des Rums als „Englisch" deuten auf dessen Herkunft aus England und die Abbildung der Insel Jamaica besagt im Verein mit den Worten „The Star of Jamaica", daß in Jamaica der Produktionsort dieses Rums zu suchen ist. Das deutsche Publikum durfte unter dieser Etikette ein natürliches Produkt der Destillation von Rohrzuckermelasse, wie es in Jamaica gewonnen wird und über England unverfälscht nach Deutschland importiert wird, erwarten, das heißt Rum mit einem Alkoholgehalt von 72—75% und entsprechendem Aroma. Daß der insbesondere für die billigeren Sorten des also bezeichneten Rums vom Angeklagten berechnete Preis schon wegen des hohen Zolles nicht entfernt dem Werte entsprach, ist belanglos, da das Publikum über die Preise importierten Jamaica-Rums und dessen Verzollung nicht unterrichtet ist. Den von ihm aus England mit einem Alkoholgehalt von 72—75% bezogenen Rum hat nun der Angeklagte durch Zusatz von Wasser verändert. Zwar kann dann nicht von einer wesentlichen Veränderung des Grundstoffes, das heißt von einer solchen, die die charakteristischen Eigenschaften des Grundstoffes beseitigt, gesprochen werden, wenn die Zusätze in ihrer Qualität die des Grundstoffes erreichen oder übersteigen, es leuchtet jedoch ein, daß dies beim Zusatz von Wasser zu Rum nicht zutrifft, denn durch diesen Zusatz, namentlich wenn dieser in dem hier beliebten Maße erfolgt, wird die Wirkung der dem Rum eigentümlichen Stoffe, namentlich auch des Aromas, wesentlich abgeschwächt. Dem Angeklagten kann darin nicht beigepflichtet werden, daß der mit mehr als 70% Alkoholgehalt importierte Rum zum Genuß ungeeignet sei und erst durch den Zusatz von Wasser genußfähig gemacht werde. Auch Rum mit dem hohen Alkoholgehalt wird, wie die Erfahrung lehrt, zum Trinken verwendet. Es ist aber auch keineswegs die einzige Bestimmung des Rums, als Getränk zu dienen, er findet vielmehr im Wirtschaftsleben noch mancherlei andere Verwendung, wie als Zusatz zu Tee, zum Grog, zum Beimengen zu Speisen und Backwerk verschiedener Art. Namentlich die Bestimmung des Rums als eines solchen Zusatzmittels, die Möglichkeit, ihn in der angedeuteten Weise zu verwenden, wird beeinträchtigt durch den Zusatz von Wasser, der Rum wird dadurch also schlechter und somit verfälscht. Der Zusatz von Wasser wird nicht darum zu einem erlaubten, weil, wie der Sachverständige Dr. M. annimmt, erst durch die Verdünnung die im Rum enthaltenen Riechstoffe in die Erscheinung treten, das Freiwerden der Riechstoffe findet ja auch bei der normalen, in der Regel mit einer Verdünnung verbundenen Verwendung statt. Der vom Angeklagten mit Wasserzusatz verkaufte Rum ist also ein Nahrungs- und Genußmittel und dieses ist durch den Zusatz des Wassers verfälscht. Dem Angeklagten hat aber auch das Bewußtsein beigewohnt, daß die Beimischung von Wasser einen Zustand des Rums zur Folge haben werde, den das Gesetz mit dem Worte „verfälscht" bezeichnet. Zu seiner Entschuldigung behauptet der Angeklagte, im Handelsverkehr werde mit Wasser gestreckter Rum, wenn sein Alkoholgehalt nicht unter 45% heruntergehe, immer noch als Rum angesehen und er habe sich deshalb für berechtigt gehalten, die Mischung vorzunehmen. Nun haben allerdings die Sachverständigen P., W. und Dr. M. bekundet, daß in der Tat ein solcher Handelsgebrauch bestehe, diese Gepflogenheit des Handels ist jedoch nach dem früher Gesagten mit dem Gesetz nicht zu vereinen und deshalb als mißbräuchlich anzusehen. Glaubt der Angeklagte an ihre Berechtigung, so irrte er unentschuldbar über die Auslegung des Gesetzes, er kann sich auf diesen Irrtum als einen das Strafrecht betreffenden nicht zu seiner Entlastung berufen. Die Verfälschung des Rums ist aber endlich auch erfolgt zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr. Dieser Täuschungswille ist unbedenklich als vorhanden anzunehmen. Der Angeklagte wußte und wollte, daß der von ihm durch Wasserzusatz verfälschte Rum als das angesehen werde, was er nach dem Etikette zu sein schien, aber nicht war, nämlich als ein Produkt, das in dem betreffenden Ursprungslande gewonnen und von dort unverändert über England eingeführt werde. Er hat eine solche Täuschung aber auch bezweckt bei der Vornahme der Verfälschung. Gerade diese Verfälschung setzt ihn in die Lage, den Rum billiger zu verkaufen und sich dadurch einen größeren Kundenkreis zu verschaffen, als er ihn gehabt hätte, wenn er sich darauf beschränkt hätte, reinen Rum, dessen Preis er erheblich höher hätte festsetzen müssen, zu verkaufen. Hiernach konnte lediglich die tatsächliche Feststellung des ersten Urteils aufrecht erhalten werden und da trotz des Umstandes, daß der Angeklagte im Rechtsirrtum gehandelt hat, auch die vom ersten Richter erkannte Strafe angemessen erschien, so war die Berufung zu verwerfen.

II. Urteil des Kammergerichts. In der Strafsache gegen den Kaufmann F. R. E. in Berlin wegen Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz hat auf die von dem Angeklagten gegen das Urteil der 5. Strafkammer des Königlichen Landgerichts I in Berlin vom 2. November 1906 eingelegte Revision der 2. Strafsenat des Königlichen Kammergerichts in B. in der Sitzung

vom 15. Februar 1907, für Recht erkannt: Die Revision des Angeklagten gegen das Urteil der 5. Strafkammer des Königlichen Landgerichts I Berlin vom 2. November 1906 wird auf Kosten des Angeklagten zurückgewiesen.

Gründe: Die auf Verletzung materieller Rechtsnormen, insbesondere des § 10 Z. 1 und 2 Nahrungsmittelgesetzes gestützte Revision des Angeklagten ist nicht begründet. Es ist festgestellt, daß der Angeklagte Rum in den Handel gebracht hat, den er als „The Star of Jamaica" „Very fine Royal Tea Rum" bezeichnet, und daß das Publikum unter dieser hochtönenden n englischer Sprache abgefaßten Empfehlung einen unverfälschten aus dem angegebenen Ursprungslande Jamaika stammenden Rum erwartet habe. Tatsächlich hat der Angeklagte diese Erwartung des Publikums getäuscht und einen Rum geliefert, dessen natürlicher Alkoholgehalt von 72 bis 75% durch Zusatz von Wasser auf 45% herabgesetzt worden war. Diese Feststellung rechtfertigt die Anwendung des § 10 a. a. O. Ihr gegenüber ist die Ausführung unerheblich, daß unverfälschter Rum überhaupt nicht genießbar sei und daß vorsätzliches Handeln des Angeklagten nicht nachgewiesen sei, weil dieses Handeln lediglich der Handelsgepflogenheit entspreche. Da kein Zweifel darüber besteht, daß der Angeklagte die äußere Handlung, den Zusatz von Wasser zu Rum vorsätzlich vorgenommen hat, so ist sein Glaube, daß dadurch eine Fälschung nicht vorgenommen worden sei, rechtlich unerheblich und auch durch etwaige Handelsgebräuche nicht entschuldbar. Denn der Angeklagte hat sich nicht etwa über technische Fragen bei der Behandlung des Rums geirrt, sondern das für erlaubt gehalten was das Gesetz verbietet. (St. G. 14, 428.). Auf etwaige Handelsgebräuche kommt es im vorliegenden Falle überhaupt nicht an, weil die vom Angeklagten vertriebene Ware nach der berechtigten Erwartung des Publikums echter Rum sein mußte. Die Kosten des Rechtsmittels hat der Angeklagte nach § 505 Strafprozeßordnung zu tragen.

Literatur.

Dr. W. Bremer, Nahrungsmittelchemiker: Nährwert und Geldwert unserer Nahrung. Eine volkswirtschaftliche Betrachtung, gemeinverständlich dargestellt und nach den neuesten, zuverlässigsten Quellen bearbeitet. Zweite Auflage. Gr. 8°. 188 Seiten. Dresden 1907. Verlag von Rudolf Kraut. Preis 1,50 M. — Das zunehmende Interesse des konsumierenden Publikums für alle Fragen der Ernährung hat in letzter Zeit eine ganze Reihe von populär gehaltenen Büchern erscheinen lassen, welche sich an einen größeren Kreis von Lesern wenden, und unter denen das vortreffliche Büchlein von Rubner den ersten Rang einnehmen dürfte. Trotzdem kann man der vorliegenden Schrift die Daseinsberechtigung nicht absprechen, weil der Verf. einen neuen und, wie mir scheint, zweckmäßigen Weg der Darstellung gewählt hat. Er legt das Hauptgewicht auf das Verhältnis zwischen Nährstoffgehalt und Preiswürdigkeit der einzelnen Nahrungsmittel und gibt nicht nur an, wie nähre ich mich gut und ausreichend, sondern in welchen Mitteln decke ich meinen Nährstoffbedarf zum niedrigsten Preise. Dieser Gedanke ist durch das ganze Buch mit Geschick und Ausdauer hindurchgeführt und sichert demselben eine weitere Verbreitung. Das reichhaltige Tatsachenmaterial, welches in zahlreichen, fast zu zahlreichen, Tabellen niedergelegt ist, scheint durchweg aus zuverlässigen Quellen zusammengetragen zu sein. Der Richtigstellung bedarf nur die Angabe, daß die Stadt Dresden ein Gemisch von Vollmilch und abgerahmter Milch als „Halbmilch" zum Verkehr zulasse. Statt „diätisch" auf S. 44 ist „diätetisch" zu setzen. Die Sprache ist überall verständlich und populär, ja einige Geschichten, so von den 36 Kaubewegungen des alten Gladstone (S. 21) und den Feigen, Krachmandeln, Datteln und Pralinés verzehrenden Theaterbesuchern (S. 24) muten sogar etwas reichlich anekdotenhaft an. Indessen über den Geschmack läßt sich nicht streiten. Die Hauptsache bleibt immer, daß die Grundsätze der Ernährungslehre Gemeingut der Bevölkerung werden, und dazu müssen die Bücher gekauft werden. Daß der Verf. sein Publikum kennt, lehrt der Erfolg, denn bereits nach Verlauf weniger Monate ist die zweite Auflage erforderlich geworden. Möge ihr derselbe schnelle Absatz wie der ersten beschieden sein.

A. Beythien.

Dr. E. Luhmann: Die Fabrikation der moussierenden Getränke. Praktische Anleitung zur Fabrikation aller moussierenden Wässer, Limonaden, Weine etc. und gründliche Beschreibung der hierzu nötigen Apparate. Vierte, neu bearbeitete und erweiterte Auflage des in erster Auflage von Oskar Meitz verfaßten Werkes. 8°, VIII und 248 Seiten. Mit 60 Abbildungen. Bd. 84 von A. Hartleben's Chemisch-technischer Bibliothek. Wien und Leipzig. A. Hartleben's Verlag. Preis 3 M. — In vorliegendem Werke, dem 84. Bändchen der bekannten Chemisch-technischen Bibliothek, hat Verf. es unternommen, dem Fabrikanten einen Überblick über die bei der Herstellung von Mineralwässern, Brauselimonaden und Schaumweinen in Betracht kommenden wissenschaftlichen und praktischen Fragen zu verschaffen. Er

bespricht zunächst die zur Fabrikation der Mineralwässer dienenden Materialien, Apparate, Abfüllvorrichtungen u. dergl., darauf die Instrumente zum Abmessen und Zumischen der Limonadensirupe, die Ausschankvorrichtungen und Trinkhallen, das Reinigen und Spülen der Flaschen, um schließlich in eine nähere Beschreibung der bei den einzelnen Fabrikaten üblichen Darstellungsmethoden einzutreten. Den Schluß bildet ein Abschnitt über allgemeine Geschäftsregeln und gesetzliche Vorschriften. Die Darstellung ist in allen Teilen klar und verständlich und macht den Eindruck gründlicher Sachkenntnis, welche der bekannte Verf. durch seine langjährigen Beziehungen zu der in Rede stehenden Industrie erworben hat. Wenn der Ref. die bei der Lektüre im einzelnen gewonnenen Eindrücke wiedergeben soll, so scheint ihm der mehr praktische Teil der wertvollere zu sein, während die chemischen Darlegungen dem Fabrikanten wohl kaum besonderen Nutzen bringen werden. Den Empiriker befähigen sie doch nicht zur Untersuchung seiner Materialien und dem chemisch geschulten Industriellen bieten sie zu wenig. Er wird, um nur einige Punkte herauszugreifen, unter den Methoden der Kohlensäuredarstellung die auf dem Glühen von Magnesit beruhende, bei der Schwefelsäurefabrikation das Kontaktverfahren u. a. m. vermissen. Die Angaben über Wasseranalyse sind zum Teil ungenau, zum Teil widersprechend. An Stelle der auf S. 46 angeführten Bestimmung der Oxydierbarkeit hätte die zeitgemäße Methode der „Vereinbarungen" aufgenommen werden sollen. Die entgegengesetzten Angaben auf S. 38, 46 und 49, in welchen einmal jeder Ammoniakgehalt des Wassers verworfen, andererseits ein Gehalt von 0,1 mg als zulässig bezeichnet wird, erscheinen geeignet, Irrtümer zu erregen. In sprachlicher Hinsicht sollte es statt der auf S. 56 gebrauchten Redewendung: „Der Rohrzucker polarisiert rechtsdrehend" heißen: „er dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts" oder „er ist rechtsdrehend". Sehr erfreulich sind hingegen die Ausführungen über die Bedeutung der echten Fruchtsäfte, die nach Ansicht des Verf.'s (S. 62) zur Bereitung von Brauselimonaden ausschließlich Verwendung finden sollten. Es wäre zu wünschen, daß die hier gegebene Anregung, „die Getränke durch Pasteurisieren haltbar zu machen", bei den Fabrikanten Gehör fände. Auch der vom Verf. geäußerten Überzeugung, daß die auf Grund sorgfältiger Analysen hergestellten künstlichen Mineralwässer (S. 175) den natürlichen gleichwertig sind, kann man nur beistimmen und wünschen, daß der glücklich beseitigte „Brunnengeist" nicht durch den ebenso vagen Begriff der „Radioaktivität" abgelöst wird. Leider haben sich einige störende Druckfehler eingeschlichen. Für Glykosit (S. 197) ist Glykosid, für Falleron (S. 223) Salleron zu setzen, und dem verdienten Forscher R. Kayser (S. 66) muß das ihm zustehende y wiedergegeben werden. Alles in allem unterscheidet sich das Buch in vorteilhafter Weise von manchen in letzter Zeit aus den Kreisen der Industrie bezw. ihrer chemischen Beiräte hervorgegangenen Schriften. Es erscheint geeignet, die Fabrikanten und die Vertreter der Nahrungsmittelkontrolle zu nähern und sei daher bestens empfohlen.

A. Beythien.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Verband geprüfter Nahrungsmittelchemiker zur Förderung der wirtschaftlichen Standesinteressen. Unter diesem Namen hat sich eine Anzahl meist jüngerer Nahrungsmittelchemiker zu einem Verbande zusammengeschlossen, dessen Zweck die Förderung der wirtschaftlichen Standesinteressen a) durch Erstrebung einer materiellen Sicherstellung der Mitglieder und der Gleichstellung der Nahrungsmittelchemiker mit anderen Berufsständen gleicher akademischer Vorbildung und b) durch gegenseitige Unterstützung der Mitglieder ist. Mit der Leitung der Verbandsgeschäfte ist bis zum ersten Verbandstage der „Verein geprüfter Nahrungsmittelchemiker zur Förderung der wirtschaftlichen Standesinteressen in Hamburg und Altona" (Geschäftszimmer: Hamburg, Eckernförderstraße 31—32) betraut.

Göttingen. Die Universität Göttingen plant die Errichtung einer Anstalt für Nahrungsmittelchemie.

Erlangen. Am 1. November ist in Verbindung mit dem zoologischen Institut der Kgl. Universität Erlangen eine staatliche Anstalt für Bienenzucht, bestehend aus einer wissenschaftlichen und einer praktischen Abteilung, errichtet worden.

Schluß der Redaktion am 24. November 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 12. 15. Dezember 1907. 14. Band.

Über die Polenske-Zahl.

Von

B. Kühn.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Königlichen Auslandsfleischbeschaustelle zu Stettin.

Die jüngste Literatur der Nahrungsmittelchemie hat für die Butteranalyse hinsichtlich der Ermittelung eines Gehaltes an Fremdfetten verschiedene Neuerungen gebracht, welche die gehoffte günstige Aufnahme meist nicht gefunden haben.

Die Methode der Bestimmung der Silberzahl von H. P. Wijsmann und J. J. Reijst[1]) hat bei Nachprüfungen seitens verschiedener Autoren wie H. Lührig[2]), H. Svoboda[3]) u. a. den an sie zu stellenden Anforderungen nicht standhalten können. Die Methode der Bestimmung der Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren von W. Ludwig und H. Haupt[4]) wird zwar neuerdings[5]) von dem ersteren der beiden Verfasser nachdrücklich für einen Fortschritt in der Beurteilung des Butterfettes gehalten, allein von R. K. Dons[6]), von H. Sprinkmeyer und A. Fürstenberg[7]) und von Th. Sudendorf[8]) wird sie hinsichtlich ihrer Bewertung auf die gleiche Stufe mit der Refraktion des Butterfettes gestellt. Auch die im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche, welche in einer späteren Arbeit besprochen werden sollen, tun dar, daß die Grenzen für die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren des Butterfettes, wenigstens nach oben hin, erheblich weiter gezogen werden müssen, als sie von H. Ludwig angegeben sind.

Ob die von A. Mercier[9]) und J. Wauters[10]) vorgeschlagenen Methoden, welche in dem Ausziehen des Butterfettes mit Alkohol und Prüfung der aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle bezw. in der Prüfung der beim Erstarren des Butterfettes erhaltenen Krystalle bestehen, erfolgreich sind, namentlich wenn die Butter nur

---

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 267.
[2]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 588.
[3]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 15.
[4]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 605.
[5]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 208.
[6]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 257.
[7]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 213.
[8]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 216.
[9]) Bull. du Service de Surveillance de la Fabrication et du Commerce des Denrées alimentaires 1904, Dezbr.; diese Zeitschrift 1906, 11, 165.
[10]) Bull. Soc. Chim. Belg. 1905, 19, 6; diese Zeitschrift 1906, 11, 165.

mit kleinen Mengen Cocosfett verfälscht ist, erscheint fraglich; sehr bemerkenswert hingegen ist die von Joseph Hanus[1]) angegebene Methode der katalytischen Veresterung und Ermittelung der Menge Kali, welche zur Verseifung der mit Wasser überdestillierten Ester notwendig ist. Im Prinzip ist diese Methode dieselbe, wie die von A. Muntz und H. Coudon[2]) sowie von Ed. Polenske[3]) befolgte; sie beruht auf dem Vorhandensein unverhältnismäßig großer Mengen von Fettsäuren mittleren Molekulargewichtes im Cocosfett.

Von den mitgeteilten Neuerungen nimmt die Polenske-Zahl zweifellos eine der ersten Stellen ein; sie bildet deshalb auch bei den Butter-Untersuchungen im hiesigen Laboratorium ein stetes Glied in der Reihe der analytischen Konstanten. Nach den hier gemachten Erfahrungen ist sie aber bei Parallel-Versuchen oft größeren Schwankungen unterworfen, und zwar verhältnismäßig ganz erheblich größeren Schwankungen wie die Reichert-Meißl'sche Zahl. Während bei der Reichert-Meißl'schen Zahl die Schwankungen im ungünstigsten Falle sich bis auf eine Einheit erstrecken können, — in der Regel betragen sie nur Bruchteile einer Einheit — sind bei der etwa zehnmal kleineren Polenske-Zahl hier öfter Schwankungen von weit über eine Einheit beobachtet worden. Auch in der Literatur finden sich größere Schwankungen bei Parallel-Versuchen angegeben, wie aus den Arbeiten von M. Siegfeld[4]) hervorgeht.

Eine Erklärung für diese großen Schwankungen findet man, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren schon glatt bei 100° mit Wasserdampf übergehen, daß aber die Flüchtigkeit der verschiedenen wasserunlöslichen Fettsäuren außer von der Temperatur, welche übrigens bei der Destillation wegen der beständigen Anreicherung an Glycerin fortwährend steigt, noch von verschiedenen anderen Faktoren abhängig ist, wie von der Dicke der Fettsäureschicht im Destillationskolben, von der Art des Destillierens u. a. m.

In richtiger Würdigung dieser Verhältnisse hat deshalb Polenske in seiner Veröffentlichung die genaueste Innehaltung der von ihm vorgeschriebenen Arbeitsweise zur Bedingung gemacht. Trotz Erfüllung dieser Arbeitsbedingungen konnten hier aber die oben angegebenen Schwankungen nicht, wenigstens nicht immer, vermieden werden. Die Wichtigkeit, welche die Polenske-Zahl für die Beurteilung des Butterfettes besitzt, erheischt eine eingehende Prüfung zur Ermittelung der Ursache dieser Schwankungen und zu ihrer Abstellung; denn es wird zugegeben werden, daß die analytische Grundlage einer so wertvollen Konstante erst eine unverrückbare sein muß, bevor man Änderungen wie z. B. das in der Literatur allgemein ausgesprochene Verlangen nach einer Erhöhung der von Polenske vorgeschlagenen Grenzwerte in ernstliche Erwägung ziehen darf, und bevor die von M. Siegfeld[5]) beobachteten hohen Polenske-Zahlen im Lichte richtiger Beurteilung erscheinen können.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 18.

[2]) Bull. mensuel de l'Office des Renseignements agricoles 1904, Febr.; diese Zeitschrift 1905, **9**, 41.

[3]) Diese Zeitschrift 1904, **7**, 273.

[4]) Milchwirtschaftl. Zentralbl. 1905, **1**, 155; diese Zeitschrift 1906, **11**, 163; ferner diese Zeitschrift 1907, **13**, 513.

[5]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 513.

Schon seit dem Herbst des Jahres 1904 wurde im hiesigen Laboratorium beobachtet, daß die Polenske-Zahl bei Parallel-Versuchen manchmal gut übereinstimmende Werte gab, manchmal aber die oben angedeuteten Schwankungen zeigte. Vor etwa $^3/_4$ Jahren beschloß ich, gelegentlich einer größeren, seit Januar d. J. im Gange befindlichen und später in Gemeinschaft mit Herrn Ed. Günzel zu veröffentlichenden Arbeit, welche den Zweck hat, die physikalischen Konstanten des reinen Butterfettes der hiesigen Gegend (Refraktion, Reichert-Meißl'sche Zahl, Polenske-Zahl, Verseifungszahl, Jodzahl, sowie die Refraktion und Jodzahl der wasserunlöslichen Fettsäuren) für jeden Monat des Jahres 1907 festzustellen, die Ursache der Schwankungen der Polenske-Zahl, wenn möglich, aufzuklären.

Die Sicherheit, daß nur unverfälschtes Butterfett zur Untersuchung gelangte. war dadurch gegeben, daß dasselbe aus Milch selbst hergestellt wurde, und zwar aus derjenigen Milch, die täglich in einer Anzahl von etwa 20 verschiedenen aus dem Stadtkreise Stettin und dem anliegenden Landkreise herrührenden polizeilichen Proben (je $^1/_4$ Liter) im Laboratorium untersucht wird. Das Verbuttern geschieht in einer sog. Haushaltungsbuttermaschine, die mit dem Rahm der während 24 Stunden gestandenen Milch beschickt wird und die sich sehr gut bewährt. Das gewonnene Butterfett wird mit viel reinem Wasser in einer Porzellanschale ausgewaschen, gut ausgeknetet, geschmolzen, klar filtriert und sofort verarbeitet.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß die Schwankungen lediglich durch die Beschaffenheit des Drahtnetzes verursacht werden, welches man bei der Destillation der flüchtigen Fettsäuren benutzt. Beim Destillieren über einem engmaschigen Kupfer-Drahtnetz erhält man ganz andere Polenske-Zahlen wie über einem weitmaschigen Eisendrahtnetz, während die Reichert-Meißl'schen Zahlen in beiden Fällen die nötige Übereinstimmung zeigen.

Zu den in nachstehender Tabelle verzeichneten Versuchen diente stets ein Apparat, welcher die von Polenske angegebenen Bedingungen erfüllte: Ein Kühler von vorgeschriebener Größe, zwei gleiche Polenske-Aufsätze von der Firma Altmann aus Berlin bezogen, zwei Destillationskolben (Schott & Gen.) von vorgeschriebener Größe und ein und derselbe Gasbrenner (ein sog. Teclu-Brenner). Auch die Verseifung des Fettes usw. geschah nach Polenske's Vorschrift. Die Destillation der Fettsäuren geschah spätestens eine Stunde nach geschehener Verseifung und unmittelbar nach dem Zersetzen der Seife durch die Schwefelsäure (25 : 1000); sie ging ohne Stoßen des Kolbeninhaltes vor sich, da stets die gleiche Menge gepulverten Bimssteins (ein halber Platinspatel voll) zugesetzt war. Zum Filtrieren der flüchtigen unlöslichen Fettsäuren dienten quantitative Filter (No. 589 Weißband Schleicher & Schüll), deren Durchmesser auf 8 cm gebracht war.

Der zum Lösen der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren nötige Alkohol war immer vorher destilliert und kurz vor der Anwendung jedesmal genau neutralisiert. Die einzige Abweichung bei verschiedenen Ausführungen bestand darin, daß mit oben bezeichneten Drahtnetzen abgewechselt wurde. Das Kupferdrahtnetz hatte Maschen von 0,5 mm innerer Weite, bei dem Eisendrahtnetz betrug diese Weite 1,5 mm.

Daneben wurden auch Versuche angestellt, bei denen die Destillation der flüchtigen Fettsäuren ohne Drahtnetz d. h. über freier Flamme vor sich ging. Auch diese sind in der Tabelle verzeichnet.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

No.	Butterfett aus Milch vom	Verseifungszahl	Über einem Kupferdrahtnetz mit 0,5 mm Maschenweite destilliert			
			Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-Zahl	Zeitdauer der Destillation in Minuten	Aggregatzustand der flüchtigen unlöslichen Fettsäuren
1	30. I. 07	228,63	27,32	2,25	19 bis 21	—
2	31. I. 07	229,30	27,39	2,05	»	—
3	2. II. 07	228,88	28,00	2,57	»	—
4	4. II. 07	226,91	27,48	2,17	»	—
5	6. II. 07	228,65	27,39	2,27	»	—
6	7. II. 07	228,64	27,78	2,48	»	—
7	9. II. 07	230,77	28,58	2,28	»	—
8	12. II. 07	226,97	28,17	2,23	»	—
9	13. II. 07	230,42	28,10	2,30	»	—
10	18. II. 07	228,04	27,36	2,08	»	—
11	20. II. 07	227,24	27,15	1,95	»	—
12	22. II. 07	226,54	27,00 27,00	2,26 2,23	» »	— —
13	25. II. 07	227,33	27,14	2,33	»	—
14	27. II. 07	227,90	27,90 28,00 28,21	2,91 2,47 2,83	» » »	— — —
15	4. III. 07	230,07	28,38	2,67	21	flüssig
16	6. III. 07	228,36	27,99 28,15	2,23 2,29	20 $19\frac{3}{4}$	» »
17	9. III. 07	227,10	27,66	2,30	16	»
18	12. III. 07	227,80	28,16	2,23	18	»
19	14. III. 07	230,57	28,21 27,83	3,09 2,86	20 $18\frac{3}{4}$	» »
20	19. III. 07	228,80	27,83	2,76	19	halbflüssig
21	26. III. 07	224,92	26,56	2,01	$20\frac{1}{2}$	»
22	8. IV. 07	227,86	27,50	2,35	18	flüssig
23	15. IV. 07	225,54	26,95 26,84	2,15 2,27	21 $20\frac{1}{2}$	halbflüssig »
24	24. IV. 07	226,52	27,63 27,78	2,25 2,30	$21\frac{1}{2}$ 38	» flüssig
25	2. V. 07	227,45	28,00 28,71	2,12 2,28	21 $20\frac{1}{2}$	halbflüssig »
26	15. V. 07	225,56	27,74 27,56	2,12 1,92	22 21	flüssig »
27	3. VI. 07	226,11	27,99 27,93	1,98 2,23	26 25	halbflüssig »
28	17. VI. 07	221,38	25,19 25,14	1,97 1,76	21 22	» »
29	19. VI. 07	224,42	—	—	—	—
30	28. VI. 07	224,58	—	—	—	—
31	1. VII. 07	225,73	—	—	—	—
32	3. VII. 07	225,35	—	—	—	—

Über einem Eisendrahtnetz mit 1,5 mm Maschenweite destilliert				Über freier Flamme destilliert			
Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske Zahl	Zeitdauer der Destillation in Minuten	Aggregatzustand der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-Zahl	Zeitdauer der Destillation in Minuten	Aggregatzustand der flüchtigen unlöslichen Fettsäuren
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
27,90	4,32	21	fest	—	—	—	—
27,83	3,50	18½	"	—	—	—	—
27,23	4,17	18	"	—	—	—	—
27,62	3,81	15	"	—	—	—	—
27,83	4,21	17½	"	—	—	—	—
27,98	4,50	17	"	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
27,56	4,15	18¼	fest	—	—	—	—
25,96	3,47	20	"	—	—	—	—
27,50	3,60	22	"	—	—	—	—
26,68	4,17	25	"	26,95	2,54	20	halbflüssig
—	—	—	—	—	—	—	—
27,01	3,16	23	fest	27,54	2,63	22	halbflüssig
27,39	3,62	20	"	27,50	2,55	15	"
—	—	—	—	28,60	1,80	17	"
				28,00	2,36	21	"
				28,85	2,35	19	"
				28,80	2,10	20	"
27,34	3,88	21	fest	27,61	2,12	20	flüssig
27,31	3,65	18½	"	27,50	2,22	20	"
27,50	3,53	20	"	27,78	2,28	25½	halbflüssig
27,45	3,42	21½	"	28,04	2,57	19	"
—	—	—	—	25,30	2,00	22	"
—	—	—	—	25,25	1,60	18	"
—	—	—	—	26,73	2,48	16	"
				26,58	1,81	22	"
				26,42	2,04	19	"
				26,52	2,21	20	"
—	—	—	—	26,85	2,50	20	"
				26,62	2,00	18	"
—	—	—	—	27,72	2,33	20	"
				27,67	2,14	24	"
—	—	—	—	27,78	2,10	18	flüssig
				27,56	2,25	18	"

Wie die Tabelle zeigt, bewegen sich die durch Destillation über einem engmaschigen Kupferdrahtnetz erhaltenen Polenske-Zahlen innerhalb der höchst zulässigen Grenzen, welche von Polenske für reines Butterfett gesteckt sind; auch zeigen sie bei Parallelversuchen nur geringe Schwankungen.

Die beim Destillieren über freier Flamme erhaltenen Zahlen sind zwar durchgehends etwas höher wie jene, auch zeigen sie größere Schwankungen; allein sie halten sich ebenfalls unter der Höchstgrenze.

Hingegen weichen die durch Destillation über einem weitmaschigen Eisendrahtnetz erhaltenen Polenske-Zahlen derartig vom Normalen ab, daß sie sämtlich einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Cocosfett vortäuschen.

Diese auffällige Erscheinung ist nicht etwa in dem Wesen des Butterfettes begründet, denn auch bei Schweinefett wurden dieselben Unterschiede beobachtet. So gab ein reines Schweineschmalz bei der Destillation über einem engmaschigen Kupferdrahtnetz die Polenske-Zahl 0,41 (Reichert-Meißl'sche Zahl 0,58), während bei Anwendung des Eisendrahtnetzes die Polenske-Zahl 1,52 (Reichert-Meißl'sche Zahl 0,61) erhalten wurde.

Ein Cocosfett des Handels gab bei der Destillation über einem Kupferdrahtnetz die Polenske-Zahl 16,66 (Reichert-Meißl'sche Zahl 8,12) gegen die Polenske-Zahl 18,30 (Reichert-Meißl'sche Zahl 8,25) bei Anwendung eines Eisendrahtnetzes.

Der Unterschied kann auch nicht seine Begründung in der Verschiedenheit der Destillationsdauer finden; denn wie die Tabelle zeigt, waren die Abweichungen immer die gleichen, ganz gleich, ob die vorgeschriebene Zeit von 19—21 Minuten eingehalten, über- oder unterschritten wurde. Die Unabhängigkeit der Polenske-Zahl von der Destillationsdauer ist auch schon von anderer Seite festgestellt worden, so von A. Hesse[1]) und von W. Arnold[2]).

Bemerkenswert ist ferner, daß in den Fällen der abnorm hohen Polenske-Zahlen die überdestillierten unlöslichen Fettsäuren ausnahmslos einen festen Aggregatzustand zeigten. In einem Falle (No. 27 Milch vom 3. VI. 07) wurden diese Fettsäuren untersucht. Um davon eine größere Menge zu gewinnen, wurde folgendermaßen verfahren: Nachdem 110 ccm überdestilliert waren, wurden zu dem Kolben-Rückstande 25 ccm Wasser gegeben und von neuem 25 ccm abdestilliert; hierauf wurden wiederum 25 ccm Wasser hinzugegeben und abermals 25 ccm abdestilliert. Dieses Verfahren wurde 5-mal wiederholt. Die übergegangenen festen Fettsäuren wurden mit verdünnter Natronlauge erwärmt; die trübe Lösung wurde zur Entfernung nichtsaurer Körper (Anhydride, Laktone oder dergl.) mit Äther ausgeschüttelt, und hierauf die klare Seifenlösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die mit Wasser ausgewaschenen und mit Filtrierpapier gut abgepreßten Fettsäuren wurden darauf während 24 Stunden im Exsiccator getrocknet. Sie fingen bei 32° an im Schmelzröhrchen zu erweichen und waren bei 44° noch nicht ganz geschmolzen; bei weiterem Erhitzen wurde die trübe geschmolzene Fettsäuresäule wieder fest, um von 50° an wieder allmählich zu schmelzen. Bei 60° war klare Lösung eingetreten. Es scheinen hier ähnliche Umwandlungen einzutreten, wie sie A. Bömer[3]) bei den Glyceriden jüngst beobachtet hat.

[1]) Milchwirtschaftl. Zentralbl. 1905, 1, 13; diese Zeitschrift 1906, 11, 28.

[2]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 147.

[3]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 90.

Aus diesem Versuch geht hervor, daß bei der Destillation über einem weitmaschigen Eisendrahtnetz im Polenske'schen Apparat höhere, im Wasserdampfstrome sonst nicht flüchtige bezw. bisher nicht für flüchtig gehaltene Säuren ($C_{12}H_{24}O_2$ und $C_{14}H_{28}O_2$) mit übergehen, welche die Polenske-Zahl abnorm erhöhen. Dieses Übergehen der festen Fettsäuren geschieht namentlich gegen das Ende der Destillation, also dann, wenn durch die Anreicherung des Glycerins die Siedetemperatur zu steigen anfängt, mithin der Wasserdampf in den überhitzten Zustand übergeht. Beim Destillieren über dem Kupferdrahtnetz und merkwürdigerweise auch über freier Flamme tritt eine solche Überhitzung nicht ein; daher destillieren auch hierbei keine festen Fettsäuren über. Die auffällige Wirkung des Eisendrahtnetzes beruht wahrscheinlich auf der größeren Wärmekapazität und dem geringeren Wärmeleitungsvermögen, welche das Eisen dem Kupfer gegenüber besitzt; auch beim Destillieren über freier Flamme tritt eine so hohe Konzentration der Hitze nicht ein wie beim Eisendrahtnetz.

Die Frage, ob die großen Schwankungen der Polenske-Zahl, welche M. Siegfeld[1]) beobachtet hat, und ob namentlich die abnorme Polenske-Zahl von 3,70 der unverfälschten Butter mit der Reichert-Meißl'schen Zahl 25,05 und der Verseifungszahl 224,8[2]) nur durch die Zusammensetzung des Butterfettes begründet sind oder auch durch die Beschaffenheit des bei der Destillation benutzten Drahtnetzes, bedarf daher der Aufklärung. Denn wenn bei einer unverfälschten Butter die Polenske-Zahl gegenüber der Reichert-Meißl'schen Zahl abnorm hoch ausfällt, dann muß mindestens die Verseifungszahl hoch liegen, jedenfalls erheblich höher wie Reichert-Meißl'sche Zahl + 200; oder mit anderen Worten: Ein Butterfett mit einer erheblichen Juckenack'schen minus-Differenz wird eine hohe Polenske-Zahl, ein solches mit einer plus-Differenz wird eine niedrige Polenske-Zahl zeigen müssen. Das geht aus den Zahlen der Tabelle Seite 744—745 hervor, ist auch von W. Arnold[3]) beobachtet worden und erklärt sich auch theoretisch. Denn eine hohe Verseifungszahl bei einer niedrigen Reichert-Meißl'schen Zahl kann ihre Begründung nur in der Anwesenheit verhältnismäßig großer Mengen wasserunlöslicher Fettsäuren mittleren Molekulargewichtes finden; dies sind aber dieselben Gründe, welche die Polenske-Zahl erhöhen.

Auch H. Lührig[4]) hat gefunden, daß eine Erhöhung der Verseifungszahl, welche, wie G. Baumert und Fr. Falke[5]) festgestellt haben, durch Cocosfütterung verursacht wird, von einer Erhöhung der Polenske-Zahl begleitet ist.

Bei Ausführung der Polenske-Zahl dürfte es sich daher empfehlen, die Destillation entweder über freier Flamme nach dem Vorschlage von A. Goske[6]) und W. Arnold[3]), oder besser über einem Kupferdrahtnetz von bestimmter Beschaffenheit (von 0,5 mm Maschenweite) auszuführen. In letzterem Falle könnte die Dauer der Destillation unbedenklich auf 25 Minuten erhöht werden, da sich die 110 ccm Destillat auf einem Kupferdrahtnetz in 19—21 Minuten schwer übertreiben lassen. Auch

[1]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 163 und 1907, 13, 513.
[2]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 524.
[3]) Diese Zeitschrift 1907, 14, 117.
[4]) Diese Zeitschrift 1906, 11, 11.
[5]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 665.
[6]) Diese Zeitschrift 1907, 13, 491.

soll nicht unterlassen werden, die Frage anzuregen, ob es nicht ratsam ist, vor der Destillation statt 90 ccm Wasser eine etwas größere Menge, vielleicht 110 ccm hinzuzufügen, da gerade im letzten Stadium der Destillation, also bei eintretender Konzentration, die festen Fettsäuren übergehen, welche die Polenske-Zahl abnorm erhöhen. Die Reichert-Meißl'sche Zahl dürfte bei Anwendung von 110 ccm Wasser eine wesentliche Änderung kaum erfahren. Ferner sind Versuche im Gange über die Größe und die Schwankungen der Polenske-Zahl beim Destillieren auf einem dünnschichtigen Sandbade. Hierüber soll später gemeinsam mit Herrn Günzel berichtet werden.

Die Untersuchung von Eiermilchnudeln.

Von

W. Plücker in Solingen.

Anfang dieses Jahres wurde mir eine Probe Eiermilchnudeln zur Untersuchung eingeliefert, die den hochtönenden Namen: „Bergische Kraftnudeln“ führten. Auf einer Seitenetikette hieß es: „Hergestellt aus frischer Milch, Eiern und bestem Weizengries.“

Die Untersuchung lieferte nachstehende Ergebnisse:

Wasser 10,42 %, in der Trockensubstanz Asche 0,829 %, Lecithin-Phosphorsäure 0,052 %, Ätherextrakt 2,04 %, Jodzahl des Ätherextraktes 92,92.

Da ein Ei mittlerer Größe durchschnittlich 5,69 g Fett enthält, entfallen von obigen 2,04 % Fett etwa 1,04 % auf Milch- und Weizenfett. Wenn man nun bedenkt, daß zum Anmachen des Teiges auf 100 Teile Mehl etwa 30 Teile Milch erforderlich sein werden, entsprechend 0,81 g Fett bei einem Mindestfettgehalt der Milch von 2,7 %, so kann das verwendete Mehl nur etwa 0,23 % Fett enthalten haben. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse kam ich zu dem Schlusse, daß zu den Kraftnudeln nur 1 Ei auf 1 Pfund Mehl genommen sein konnte.

Wie spätere Ermittelungen ergaben, sollten 125—135 Eier auf 100 Pfund Mehl genommen sein; eine genaue Angabe war jedoch nicht möglich, da die Eier nicht gezählt, sondern als Eimasse gemessen wurden. Nach Versuchen, die von anderer Seite angestellt wurden, entsprach die verwendete Eimasse 110 Eiern mittlerer Größe, die Angabe des Fabrikanten konnte daher nur dann zutreffend sein, wenn sehr kleine Eier Verwendung gefunden hatten.

Es war aber auch nicht ausgeschlossen, daß zur Herstellung die weniger wertvolle Magermilch und ein Mehl mit höherem Fettgehalt verwendet war, wie angenommen wurde. Es schien mir dies um so wahrscheinlicher, als die Jodzahl, die sowohl durch das Eier- wie auch durch das Butterfett erniedrigt werden mußte, sehr hoch war.

Um eine bessere Grundlage für die Beurteilung eines derartigen Produktes zu gewinnen, stellte ich mir eine Anzahl Nudeln mit und ohne Milch und Eier her.

Obgleich in der Literatur schon eine größere Anzahl Analysen von Weizenmehlen, wie sie zur Nudelfabrikation verwendet werden, vorliegen, schien es mir nicht unangebracht, die zur Herstellung der Nudeln dienenden Mehle zu analysieren, um so

ein weiteres Material zu ihrer Beurteilung zu liefern. Die Ergebnisse sind in Tabelle I mitgeteilt. In Tabelle II sind ferner die Mittelwerte der bis jetzt vorliegenden Analysen von Weizengriesen zusammengestellt. Sieht man die Untersuchungsergebnisse in Tabelle I durch, so findet man, daß mit Ausnahme von No. 2 und 8 sämtliche Mehle einen die anfängliche Juckenack'sche Mittelzahl von 0,0225% Lecithin-Phosphorsäure überschreitenden Gehalt aufweisen. Vergleicht man in Tabelle II die von verschiedenen Analytikern erhaltenen Mittelwerte für Lecithin-Phosphorsäure, so ergibt sich, daß mit Ausnahme von Beythien und Wrampelmeier sämtliche Analytiker höhere Werte gefunden haben und der Mittelwert etwas höher ist, als der von Juckenack ursprünglich angenommene.

Der Fettgehalt betrug bei den von mir untersuchten Mehlen in Mittel 1,28%; aus der Übersichtstabelle II ergibt sich, daß der Fettgehalt in den meisten Fällen über 1% betrug. Filsinger hat allerdings in zwei Mehlen einen Gehalt von 0,22 bezw. 0,32% Fett gefunden. Die Jodzahlen des Weizenfettes unterliegen großen Schwankungen, wie sich aus Tabelle II ergibt; der von Arragon gefundene niedrigste Wert war 92,6, der höchste von Beythien und Wrampelmeier beobachtete 121,1.

Es wurde ferner aus später zu erörternden Gründen die Reichert-Meißl'sche Zahl der aus den Mehlen gewonnenen Fette bestimmt. Auch hier sind ziemlich große Schwankungen zu verzeichnen; während Späth[1]) bei Weizenfett eine Reichert-Meißl'sche Zahl von 2,8 fand, wurde von mir im Mittel 3,79 gefunden, als niedrigster Wert 2,95 und als höchster 4,95.

Von diesen Mehlen wurden nun die in den folgenden Tabellen bezeichneten Nudeln hergestellt. Wenn ich mir auch bewußt bin, daß sich für derartige Untersuchungen im Großbetriebe hergestellte Nudeln besser eignen, so wird sich die Herstellung im Laboratorium doch nicht immer umgehen lassen. Bei der Untersuchung der Nudeln wurde wie gewöhnlich verfahren. Das Ätherextrakt wurde, ebenso wie bei den Mehlen, im Wasserstoffstrome bei 102° getrocknet. Außer den üblichen Bestimmungen wurde auch stets die Reichert-Meißl'sche Zahl bestimmt, wozu mich folgende Überlegungen veranlassten: Bei dem schwankenden Gehalte der Mehle an Fett wird es nicht möglich sein, aus der Höhe desselben auf die Anwesenheit von Butterfett zu schließen. So war bei den Bergischen Kraftnudeln der ermittelte Gehalt von 2,04% Fett so niedrig, daß auch bei einem Gehalt von einem Ei auf das Pfund Mehl Butterfett vollständig fehlen konnte. Da das Butterfett eine sehr hohe Reichert-Meißl'sche Zahl besitzt, während die von Eier- und Weizenfett sehr niedrig ist, so mußte sich aus der Bestimmung derselben ergeben, ob tatsächlich Vollmilch verwendet worden war oder nicht. Außer der Reichert-Meißl'schen Zahl käme noch die Verseifungszahl in Betracht. Dieselbe ist aber im vorliegenden nicht mit Erfolg verwertbar. Als Verseifungszahlen sind angegeben[2]) für:

	Späth	de Negri u. Fabris	Kitt	Ulzer	Mittel
Weizenfett	166,5	182,8	—	—	174,65
Eierfett	184,5–186,7	—	190,2	191,2	188,10

Nimmt man als mittlere Verseifungszahl des Butterfettes 229 an und rechnet die Verseifungszahl des Kraftnudelfettes aus, in der Annahme, daß es aus 0,23%

[1]) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 4. Aufl., 1903, S. 626.
[2]) Ebenda S. 626 und 710.

Weizen-, 0,81 % Butter- und 1,00 % Eierfett besteht, so ergibt sich die Zahl 202,81. Diese Verseifungszahl scheint mir zu niedrig, um daraufhin mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Butterfett schließen zu können. Auch ist es nicht ausgeschlossen, daß bei weiteren Untersuchungen sich größere Schwankungen nach oben hin in den Verseifungszahlen von Eier- und Weizenfetten ergeben. Von größerem Wert würde die Verseifungszahl allerdings sein, wenn es sich darum handelte, den Zusatz von Palmin nachzuweisen. Ob und wieweit man imstande ist, aus den Verseifungszahlen auf die Anwesenheit von Palmin zu schließen, ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung: Der Fettgehalt der Nudeln ist zu 2,04 % angenommen. Der Gehalt an Eierfett entspreche 1/2 Ei auf ein Pfund Mehl, der Gehalt an Butterfett bei I etwa 30, bei II etwa 15 Teilen Milch mit 2,7 % Fett. Wie die darunter angegebenen Verseifungs- und Reichert-Meißl'schen Zahlen zeigen, ist es in einigen Fällen gar nicht möglich, auf den Verseifungszahlen ein sicheres Urteil aufzubauen, man wird vielmehr, um nicht fehlzugehen, auch die Reichert-Meißl'sche Zahl bestimmen müssen. Aber selbst diese läßt im Falle I im Stiche. In den beiden letzten Zeilen der Tabelle ist außer der Verseifungszahl die Reichert-Meißl'sche Zahl für die in der Tabelle angenommene Zusammensetzung des Kraftnudelfettes ausgerechnet. Überraschend war nun, daß diese Zahl fast genau mit den gefundenen übereinstimmte. In zwei Proben Kraftnudeln wurden als Reichert-Meißl'sche Zahlen der Fette 11,4 und 12,9 gefunden; diese Zahlen stimmen mit der berechneten 12,13 so gut überein, daß die Zusammensetzung des Kraftnudelfettes von der angenommenen kaum verschieden gewesen sein kann. In der zuerst untersuchten Probe der Bergischen Kraftnudeln wurde die Reichert-Meißl'sche Zahl nicht bestimmt. Die sehr hohe Jodzahl ließ daher vermuten, daß keine Milch oder wenigstens keine Vollmilch verarbeitet worden war. Bei den beiden anderen, bedeutend später entnommenen Proben waren die Jodzahlen 62,38 bezw. 64,20 im Gegensatz zu 92,92 in der ersten Probe. Das bei den beiden zuletzt entnommenen Proben erhaltene Ergebnis stimmt mit den von mir bei Eiermilchnudeln mit 1 Ei auf 1 Pfd. Mehl erhaltenen Werten genügend überein, zumal man bedenken muß, daß die Jodzahl beim Lagern einen Rückgang erfährt. Es ist daher nicht unmöglich, daß die erste Probe frei von Butterfett war. Der Gehalt der drei Proben an Fett und Lecithin-Phosphorsäure war der gleiche.

Die Konstanten des Kraftnudelfettes in Verbindung mit den für die 5 angenommenen Mischungen sich berechnenden Konstanten waren folgende:

	I	II	III	IV	V	Kraftnudelfett
Weizenfett (V.-Z. = 174,65) .	0,23	0,23	0,54	0,54	1,23	0,23
Eierfett (V.-Z. = 188,10) . .	0,50	0,50	0,50	—	—	1,00
Butterfett (V.-Z. = 229,00) .	0,81	0,41	—	—	0,81	0,81
Palmin (V.-Z. = 258,00) . .	0,50	0,90	1,00	1,50	—	—
Zusammen	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04
Für die Mischungen berechnete Verseifungszahl .	219,95	225,63	218,80	235,93	196,22	202,81
Für die Mischungen berechnete Reichert-Meißl'sche Zahl . .	13,97	9,80	5,02	6,86	13,72	12,13

Führt wie im Falle I die Bestimmung der Verseifungs- und der Reichert-Meißl'schen Zahl nicht zum Ziele, so wird es nur möglich sein, auf dem von Arnold [1]) vorgeschlagenen Wege durch fraktionierte Lösung des Fettes in Alkohol und Untersuchung der einzelnen Fraktionen die Zusammensetzung des Fettes zu erfahren.

Bekanntlich werden in neuerer Zeit von den Teigwarenfabrikanten vielfach Eigelbkonserven statt frischer Eier verarbeitet. Diese Konserven haben oft einen Zusatz von Benzoesäure, Borsäure, Salicylsäure erfahren, um eine längere Haltbarkeit zu ermöglichen; auch Formaldehyd ist schon beobachtet worden. Es muß daher stets auf die genannten Säuren geprüft werden, da sonst leicht Trugschlüsse unterlaufen können, indem diese Säuren bei der Extraktion in die Fette und bei der Ausführung der Reichert-Meißl'schen Zahl mehr oder weniger ins Destillat übergehen. Ich habe mir mehrere Proben Eigelbkonserven verschafft und die Menge der flüchtigen Fettsäuren in den daraus isolierten Fetten bestimmt. Diese Eigelbkonserven waren mit Ausnahme von No. 6 sämtlich flüssig. No. 1, 2, 5, 6 und 7 waren Hühnereigelb, No. 3 und 4 Enteneigelb. No. 1 und 4 waren mit Borsäure konserviert, No. 6 enthielt 20 % Kochsalz. Während Späth bei Eierfett eine Reichert-Meißl-sche Zahl 0,6 und Kitt eine solche von 0,4 fand, wurden von mir für die Fette der Eigelbkonserven, wie aus Tabelle VI ersichtlich ist, viel höhere Werte gefunden, nämlich im Mittel 1,47; die höchste Zahl war 2,67, die niedrigste 1,27. Diese höheren Reichert-Meißl'schen Zahlen sind zweifellos auf Zersetzungsvorgänge zurückzuführen. Auf die Beurteilung wird es keinen wesentlichen Einfluß ausüben, wenn die Reichert-Meißl'sche Zahl bei den Fetten der Eigelbkonserven höher ist als bei dem frischen Eigelb; denn berechnet man die Reichert-Meißl'sche Zahl des Kraftnudelfettes und legt der Berechnung eine Reichert-Meißl'sche Zahl des Eierfettes von 3 zugrunde, also eine noch höhere als die von mir gefundene Höchstzahl, so ergibt sich in dem obigen Falle 13,35 statt 12,13. Zu einem falschen Schlusse kann demnach diese Erhöhung nicht führen. Vergleicht man ferner in der Übersichtstabelle der flüchtigen Fettsäuren die der Mehle mit denen der ohne Milch hergestellten Eiernudeln, so ergibt sich kaum eine Differenz, ein Zeichen, daß das Fett der verwendeten Eier eine niedrigere Reichert-Meißl'sche Zahl hatte. Die Konservierungsmittel, wie Benzoesäure, Borsäure, Salicylsäure, weist man zweckmäßig in den Fetten nach. Bei der Extraktion mit Äther scheidet sich Borsäure am Boden des Extraktionskölbchens ab und bildet einen weißen Belag. Kleine Mengen bleiben gelöst und muß daher stets eine Prüfung des Fettes ausgeführt werden.

Auf die bei der Untersuchung der Nudeln erhaltenen Ergebnisse braucht nur ganz kurz eingegangen zu werden. Der Lecithin-Phosphorsäuregehalt der Nudeln erfährt durch die Verwendung der Milch keine ins Gewicht fallende Erhöhung, da der Lecithin-Phosphorsäuregehalt der Milch durchschnittlich nur 0,008—0,01 % beträgt. Der Fettgehalt ist bei den mit Milch hergestellten Nudeln durchschnittlich um 50 % erhöht. Die Jodzahlen können nur bei frischer Ware zur Beurteilung herangezogen werden, da sie bei gelagerter Ware, wie sich aus der Arbeit von Beythien und Atenstädt [2]) ergibt, einen erheblichen Rückgang erleiden. Am wichtigsten ist zur Entscheidung der Frage, ob eine Nudel außer Eier- und Weizen- auch Butterfett enthält,

---

[1]) Diese Zeitschrift 1907, **14**, 147.

[2]) Diese Zeitschrift 1907, **13**, 691.

die Reichert-Meißl'sche Zahl, wie ganz klar aus den in der Tabelle VI mitgeteilten Ergebnissen hervorgeht.

I. Mehle für die Herstellung von Nudeln.

No.	Wasser	In der Trockensubstanz				Des Ätherextraktes	
		Asche	Gesamt-Phosphorsäure (P_2O_5)	Lecithin-Phosphorsäure (P_2O_5)	Ätherextrakt	Jodzahl	Reichert-Meißl'sche Zahl
	%	%	%	%	%		
I	13,50	0,5200	0,2294	0,0310	1,2040	104,90	4,95
II	12,15	0,6030	0,2763	0,0178	1,3840	112,50	3,24
III	14,10	0,8310	0,4103	0,0300	1,6280	109,20	3,63
IV	13,34	0,7668	0,3446	0,0230	1,4120	107,30	3,70
V	10,84	0,6910	0,2998	0,0360	0,9868	96,08	4,05
VI	13,03	0,4938	0,2419	0,0345	1,1350	102,70	2,95
VII	12,90	0,4850	0,2194	0,0331	1,0900	107,60	3,95
VIII	13,48	0,4510	0,2080	0,0159	1,3240	102,80	3,75
IX	13,02	0,6134	0,2874	0,0285	1,5088	99,80	4,20
X	12,94	0,5892	0,2493	0,0264	1,1940	104,30	3,55
Mittel	**13,03**	**0,6044**	**0,2766**	**0,0277**	**1,2866**	**104,71**	**3,79**
Schwankungen	10,84—14,10	0,4510—0,8310	0,2080—0,4103	0,0159—0,0360	0,9868—1,6280	96,08—112,50	2,95—4,95

II. Zusammenstellung der Mittelwerte aus den Analysen von Weizengriesen.

Analytiker	Wasser	In der Trockensubstanz				Jodzahl des Ätherextraktes	Mittel aus
		Asche	Gesamt-Phosphorsäure (P_2O_5)	Lecithin-Phosphorsäure (P_2O_5)	Ätherextrakt		
	%	%	%	%	%		
Filsinger[1]	9,69	0,490	0,1850	—	0,27	—	2 Analysen
Jukenack[2]	13,05	0,460	0,2300	0,0225	—	—	—
Beythien u. Wrampelmeier[3]	13,57	0,710	0,3165	0,0165	0,84	110,50	12 „
Schmid u. Philippe[4]	—	—	—	0,0272	—	—	—
Lührig[5]	11,39	0,630	0,2817	0,0229	1,06	—	12 „
Juckenack[6]	12,02	—	—	0,0435	1,39	—	10 „
Arragon[7]	12,04	0,808	0,3958	0,0312	1,03	95,52	5 „
Plücker	13,03	0,604	0,2766	0,0277	1,28	104,71	10 „

[1]) Zeitschr. öffentl. Chemie 1899, 5, 396.

[2]) Diese Zeitschrift 1900, 3, 11.

[3]) Diese Zeitschrift 1901, 4, 148.

[4]) Schweizerische Wochenschrift f. Chem. u. Pharm. 1901, 39, 330; diese Zeitschrift 1902, 5, 32.

[5]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 142.

[6]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 97.

[7]) Diese Zeitschrift 1906, 12, 455.

III. Nudeln, mit Eiern und Wasser hergestellt.

a) 1 Ei auf 1 Pfd. Mehl.

No	Wasser %	In der Trockensubstanz: Asche %	Gesamt-Phosphorsäure (P_2O_5) %	Lecithin-Phosphorsäure (P_2O_5) %	Ätherextrakt %	Des Ätherextraktes: Jodzahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verwendetes Mehl
1	12,68	0,6390	0,3146	0,0539	1,96	85,20	4,80	Mehl I
2	13,18	0,6918	0,3287	0,0453	2,16	83,25	3,30	„ II
3	12,40	0,9156	0,4463	0,0510	2,33	84,50	3,70	„ III
4	12,68	0,8529	0,4118	0,0475	2,09	80,50	3,55	„ IV
5	10,94	0,7738	0,3724	0,0564	1,93	91,50	4,10	„ V
Mittel	**12,37**	**0,7760**	**0,3747**	**0,0508**	**2,09**	**84,99**	**3,81**	—
Schwankungen	10,94—13,18	0,6390—0,9156	0,3146—0,4463	0,0453—0,0564	1,93—2,33	80,50—91,50	3,30—4,80	—

b) 2 Eier auf 1 Pfd. Mehl.

No	Wasser %	Asche %	Gesamt-Phosphorsäure (P_2O_5) %	Lecithin-Phosphorsäure (P_2O_5) %	Ätherextrakt %	Jodzahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verwendetes Mehl
1	11,68	0,6759	0,3277	0,0877	3,34	78,60	3,00	Mehl VI
2	10,18	0,7084	0,3429	0,0871	3,59	82,40	3,80	„ VII
3	11,26	0,6311	0,3088	0,0658	4,07	78,45	3,90	„ VIII
4	13,55	0,8399	0,4182	0,0793	3,46	84,60	4,05	„ IX
5	12,55	0,7863	0,3779	0,0681	2,98	81,30	3,65	„ X
Mittel	**11,84**	**0,7283**	**0,3551**	**0,0776**	**3,52**	**81,07**	**3,68**	—
Schwankungen	10,18—13,55	0,6311—0,8399	0,3088—0,4182	0,0658—0,0877	2,98—4,27	78,45—84,60	3,00—4,05	—

IV. Nudeln, mit Eiern und Milch hergestellt.

a) 1 Ei auf 1 Pfd. Mehl.

No.	Wasser %	In der Trockensubstanz: Asche %	Gesamt-Phosphorsäure (P_2O_5) %	Lecithin-Phosphorsäure (P_2O_5) %	Ätherextrakt %	Des Ätherextraktes: Jodzahl	Reichert-Meißl'sche Zahl
1	13,17	0,9670	0,4830	0,0501	2,990	64,60	13,00
2	12,04	0,8856	0,4264	0,0448	3,325	63,10	13,65
3	12,27	0,7714	0,3484	0,0490	2,721	64,90	11,10
4	11,74	1,1604	0,5089	0,0510	3,642	65,15	12,07
5	12,32	0,9884	0,4732	0,0453	2,986	67,30	12,85
Mittel	**12,30**	**0,8745**	**0,4479**	**0,0480**	**3,132**	**65,01**	**12,53**
Schwankungen	11,74—13,17	0,7714—1,1604	0,3184—0,5089	0,0448—0,0510	2,721—3,642	63,10—67,30	11,10—13,65

b) 2 Eier auf 1 Pfd. Mehl.

No.	Wasser %	Asche %	Gesamt-Phosphorsäure (P_2O_5) %	Lecithin-Phosphorsäure (P_2O_5) %	Ätherextrakt %	Jodzahl	Reichert-Meißl'sche Zahl
1	8,69	1,0550	0,4490	0,0630	3,38	72,60	12,70
2	8,67	0,9993	0,4383	0,0782	4,40	73,00	13,10
3	10,35	1,0740	0,5025	0,0760	4,42	66,25	11,60
4	12,67	1,0500	0,4876	0,0774	4,12	72,10	10,85
5	12,04	1,1650	0,5390	0.0584	4,44	64,30	12,85
Mittel	**10,48**	**1,0687**	**0,4832**	**0,0706**	**4,19**	**69,65**	**12,20**
Schwankungen	8,67—12,67	0,9993—1,1650	0,4383—0,5390	0,0584—0,0782	3,38—4,44	64,30—73,00	10,85—13,10

V. Nudeln, mit Milch ohne Eier hergestellt.

No.	Wasser %	In der Trockensubstanz: Asche %	Gesamt-Phosphorsäure (P_2O_5) %	Lecithin-Phosphorsäure (P_2O_5) %	Ätherextrakt %	Des Ätherextraktes: Jodzahl	Reichert-Meißl'sche Zahl
1	8,87	0,9570	0,4628	0,0320	3,650	61,60	18,75
2	9,47	1,0403	0,4680	0,0160	2,660	61,80	17,20
3	12,60	1,2000	0,5130	0,0303	2,460	68,90	16,15
4	13,68	1,1000	0,4438	0,0240	3,350	63,00	18,95
5	11,50	0,9820	0,4730	0,0363	3,087	56,00	20,60
Mittel	**11,22**	**1,0558**	**0,4731**	**0,0279**	**3,041**	**62,26**	**18,53**
Schwankungen	8,87—13,68	0,9570—1,2000	0,4028—0,5130	0,0160—0,0363	2,460—3,652	56,00—68,90	16,15—20,60

VI. Übersichtstabelle über die Reichert-Meißl'schen Zahlen der Nudelfette.

No.	Verwendete Mehle	Eierkonserven	Nudeln mit Eiern und Wasser hergestellt und zwar auf 1 Pfd. Mehl: 1 Ei	2 Eier	Nudeln mit Eiern und Milch hergestellt und zwar auf 1 Pfd. Mehl: 1 Ei	2 Eier	Nudeln ohne Eier mit Milch hergestellt
1	4,95	1,90	4,80	3,00	13,00	12,70	18,75
2	3,24	1,55	3,30	3,80	13,65	13,10	17,20
3	3,63	1,52	3,70	3,90	11,10	11,60	16,15
4	3,70	1,60	3,55	4,05	12,07	10,85	18,95
5	4,05	2,67	4,10	3,65	12,85	12,85	20,60
6	2,95	2,55	—	—	—	—	—
7	3,95	1,27	—	—	—	—	—
8	3,75	—	—	—	—	—	—
9	4,20	—	—	—	—	—	—
10	3,55	—	—	—	—	—	—
Mittel	**3,79**	**1,47**	**3,88**	**3,68**	**12,53**	**12,20**	**18,53**
Schwankungen	2,95—4,95	1,27—2,67	3,30—4,80	3,00—4,05	11,10—13,65	10,85—13,10	16,15—21,60

VII. Übersichtstabelle über die Jodzahlen der Nudelfette.

No.	Nudeln mit Eiern und Wasser hergestellt und zwar auf 1 Pfd. Mehl: 1 Ei	2 Eier	Nudeln mit Eiern und Milch hergestellt und zwar auf 1 Pfd. Mehl: 1 Ei	2 Eier	Nudeln ohne Eier mit Milch hergestellt
1	85,20	78,60	64,60	72,60	61,60
2	83,25	82,40	63,10	73,00	61,80
3	84,50	78,45	64,90	66,25	68,90
4	80,50	84,60	65,15	72,10	63,00
5	91,50	81,30	67,30	64,30	56,00
Mittel	**84,99**	**81,07**	**65,01**	**69,65**	**62,26**
Schwankungen	80,50—91,50	78,45—84,60	63,10—67,30	64,30—73,00	56,00—68,90

Zinkhaltige Trinkwässer.

Von

A. Brüning in Düsseldorf.

In den Kreisen der Brunnenmacher und Wassertechniker ist nach Angabe von F. Schwarz[1]) die Ansicht verbreitet, daß verzinkte Eisenrohre zur Fortleitung von Trinkwasser in hygienischer Hinsicht einwandfrei seien und daher ohne Bedenken bei der Anlage von Brunnen und Wasserleitungen Verwendung finden könnten. Wie unberechtigt jedoch diese Annahme ist, wurde neuerdings durch die Untersuchungen des oben genannten Autors festgestellt, der in einem Trinkwasser, welches durch ein verzinktes Eisenrohr geleitet wurde, recht erhebliche Mengen von Zink nachweisen konnte. F. Schwarz glaubt die Auflösung des Zinks auf den Kohlensäuregehalt des betreffenden Wassers zurückführen zu sollen; in nachfolgendem soll kurz erläutert werden, daß die Auflösung des Zinks, abgesehen von besonders glücklichen Umständen, eine theoretische Notwendigkeit ist.

Die Löslichkeit eines Metalles hängt bekanntlich von seiner Lösungstension gegenüber der betreffenden Flüssigkeit ab. Dieser einfache Fall trifft zu bei bleiernen Leitungsröhren, die ja nach längerem Gebrauch kein Blei mehr an das Wasser abgeben. Es hat sich dann eben eine Schicht von Bleicarbonat gebildet, dessen Lösungstension dem kohlensäurehaltigen Wasser gegenüber praktisch gleich Null ist. Daher die Unschädlichkeit der Bleiröhren für Wasserleitungen.

Völlig andere Verhältnisse treffen wir aber bei den verzinkten Eisenrohren. Nur wenn die Verzinkung eine ganz vollkommene ist, und an keiner Stelle das Eisen mit dem Wasser in Berührung kommt — ein Fall, der in der Praxis wohl so leicht nicht vorkommt — haben wir lediglich mit der an und für sich schon sehr großen Lösungstension des Zinks zu rechnen. Im andern Falle aber, wenn kleine Stellen des Eisens frei liegen, sind zwei Metalle in Berührung mit einem Elektrolyten.

Es müssen sich somit kurzgeschlossene galvanische Ketten bilden, wobei das Metall mit der größten Lösungstension, hier also das Zink, in Lösung geht. Wir werden es also in dem betreffenden Leitungswasser vorfinden, und können es daraus durch Kochen als basisch kohlensaures Zink zum Teil abscheiden. Aus diesen theoretischen Überlegungen ergibt sich also, daß verzinkte Eisenrohre, abgesehen von dem idealen Falle der vollkommenen Verzinkung, so lange ein zinkhaltiges Wasser liefern müssen, als ihnen noch Zink anhaftet; erst dann kann das Eisen angegriffen werden; es fängt an zu „rosten". Wann dieser Punkt erreicht sein wird, hängt zweifellos von der Lösungstension des Zinks dem betreffenden Wasser gegenüber, von der Reinheit und Dicke der Zinkschicht sowie von der Anzahl der „aktiven Eisenstellen" ab. Eine Bildung von Zinkcarbonat auf dem Rohre selbst, analog der von Bleicarbonat auf den Bleirohren, ist wegen der erwähnten elektrolytischen Vorgänge ausgeschlossen.

---

[1]) F. Schwarz, Über ein zinkhaltiges Trinkwasser. Diese Zeitschrift 1907, 14, 482.

Anders würde sich die Sache gestalten bei Anwendung verzinnter Eisenrohre für Wasserleitungszwecke; hier würde nämlich nicht das Zinn, sondern das Eisen in Lösung gehen, weil dieses die größere Lösungstension hat. Diese Leitungsrohre aber würden praktisch den großen Nachteil haben, daß sie sehr bald durchgerostet wären, denn sicherlich ist die Haltbarkeit verzinkter Gegenstände auf den „elektrolytischen Schutz" zurückzuführen, den das Eisen durch das Zink erfährt.

Es muß also aus rein theoretischen Gründen, in vollkommener Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Praxis, vor der Verwendung verzinkter Eisenrohre zu Wasserleitungen gewarnt werden, ganz abgesehen davon, ob das betreffende Wasser stark kohlensäurehaltig ist oder nicht; denn in den weitaus meisten Fällen wird bei der Verarbeitung des Rohres die Zinkschicht verletzt und somit schon der Grund zu einer Lösung des Zinks in dem Leitungswasser gelegt werden.

Berichtigung.

In der Arbeit von Dr. **Karl Micko**: Hydrolyse der Albumosen des Fleischextraktes (Diese Zeitschrift 1907, **14**, 253—298) sind folgende Druckfehler zu berichtigen:

S.	Zeile	von	lies:
S. 260	Zeile 13	von unten	lies: während das Glykokoll statt und das Glykokoll.
„ 271	„ 9	„ oben	„ bestand statt bestehend.
„ 284	in der Tabelle		„ Aminosäure der Albumosen / Aminosäure der Gelatine statt Aminosäure der Albumosen / Aminosäuren der Gelatine.
„ 285	Zeile 3	von oben	„ Aminosäure der Albumosen / Aminosäure der Gelatine statt Aminosäure der Gelatine / Aminosäuren der Albumosen.
„ 285	„ 1	„ unten	„ quantitativ statt qualitativ.
„ 287	„ 6	„ „	„ 25 statt 2,5.
„ 288	„ 7	„ „	„ Verhinderung statt Verminderung.
„ 289	„ 13	„ oben	„ einer statt einen.
„ 292	„ 16	„ unten	„ Gelatosen statt Gelatine.
„ 296	„ 11	„ oben	„ beachtenswerten statt beobachtenswerten.
„ 296	„ 19	„ „	„ diente statt dient.
„ 296	„ 20	„ „	„ ausgeführten statt angeführten.
„ 297	„ 21	„ unten	„ Verrühren statt Berühren.

Referate.

Eier.

K. Kaas: Über den Phosphorgehalt von Hühnereiweiß. (Monatshefte für Chemie 1906, **27**, 403—410.) — Gelegentlich der Darstellung von krystallisiertem Hühnereiweiß aus frischen Eiern nach dem Verfahren von Hofmeister sowie Hopkins und Pinkus und bei nachfolgendem Desamidieren dieses so gereinigten Eiweißes mit Nitrit untersuchte Verf. das Produkt auf seine Zusammensetzung und fand unter anderem in dem desamidierten Eiweiß 2,42 % Phosphor. Das daraufhin untersuchte Ausgangsmaterial zeigte einen Phosphorgehalt von 0,919 %. Nachdem die Reinheit der verwendeten Chemikalien festgestellt war, wurde von neuem krystallisiertes Hühnereiweiß hergestellt und von den einzelnen Fällungen mehrere

untersucht. Dabei wurde anfänglich ein sehr hoher (3,06 %) Phosphorgehalt festgestellt, der jedoch bei weiterer Umfällung bei der 7. Fraktion auf 1,73 % gesunken war. Verf. untersuchte darauf rohes, im Exsikkator getrocknetes Eiereiweiß aus einem ganz frischen Ei (das noch warm vom Dotter getrennt wurde) auf seinen Phosphorgehalt, der zu 0,155 % Phosphor gefunden wurde. Ein von demselben Huhn am anderen Tage gelegtes Ei ließ Verf. fast einen Monat liegen, trennte dann Dotter und Eiweiß voneinander und verfuhr wie in den übrigen Fällen. Der Phosphorgehalt in diesem Eiweiß betrug 0,228 %. Schließlich untersuchte Verf. noch zwei reine Eiereiweißproben auf ihren Phosphorgehalt und fand in der einen keinen, in der zweiten 0,352 % Phosphor. Die erste der beiden Proben war nach dem älteren, von Hammarsten, die zweite nach dem von Hofmann-Pinkus angegebenen Verfahren hergestellt. Nur wurde das krystallisierte Eiweiß schließlich noch durch Dialyse von Ammoniumsulfat befreit und der Inhalt des Dialysators schließlich im Vakuum bei 40° eingedampft und getrocknet. Der Gehalt des Ovalbumins an Phosphor scheint demnach ein sehr schwankender zu sein. Freilich zeigt der Versuch mit dem Roheiweiß, daß durch längeres Liegen eine Zunahme des Phosphorgehaltes im Eiklar stattfindet, was nur durch Diffusion aus dem Dotter erklärlich ist. *Max Müller.*

L. Hugounenq: Über Eidotter. (Compt. rend. 1906, **142**, 173—175.) — Hühner-Eidotter wurde mit 100 g Kochsalz versetzt und 16 Stunden hindurch mit verdünnter Schwefelsäure der Hydrolyse unterworfen. Darauf wurden die Monoaminsäuren nach der Fischer'schen Estermethode und die Diaminosäuren nach dem Verfahren von Kossel und Kutscher getrennt. Es wurden gefunden: Arginin 1,0, Histidin 2,2, Lysin 1,2, Tyrosin 2,0, d-Leucin 6,8, Aminovaleriansäure 1,5, Phenylalanin 0,7, Glutaminsäure 0,9, Asparaginsäure 0,7 %. Pyrrolidincarbonsäure, Alanin, Glykokoll und Serin fanden sich nur in sehr geringem Prozentsatz vor. Endlich konnten noch größere Mengen Huminsubstanzen, Ammoniak und eine Base, deren Pikrat bei 95° schmolz und die mit Phosphorwolframsäure fällbar war, festgestellt werden. Das Eidotter gibt somit dieselben Spaltungsprodukte wie Casein, beide Stoffe sind durch die Verschmelzung eines Albumins mit p-Nuklein gebildet. *Max Müller.*

M. Frabot: Eikonservierung mit Fluoriden. (Annal. chim. analyt. 1906, **11**, 330.) — Verf. hat in einigen Proben Handelseigelb Fluor nachweisen können. Der Verkäufer einer solchen Ware behauptete, daß keine Fluorverbindungen zum Zwecke der Konservierung zugefügt worden seien und daß das Ei daher wohl im natürlichen Zustande solche Substanzen enthalten müsse. Es gelang dem Verf. schließlich in den Aschen der fraglichen Eier Fluoride nachzuweisen, wenn er die Asche unter Zusatz von Soda herstellte. *A. Behre.*

E. Abderhalden und **E. Ebstein:** Die Monoaminosäuren der Schalenhaut des Hühnereies. (Zeitschr. physiol. Chem. 1906, 48, 530—534.)

Patente.

Dr. Friedrich Keller in Bingen a. Rh.: Verfahren zur Konservierung von frischem Eigelb. D.R.P. 180557 vom 11. Juli 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 921.) — Die Verwendung von Methylalkohol zum Konservieren von frischem Eigelb hat den Nachteil, daß das damit in Mengen von 8—10 % und mehr versetzte Eigelb nach einiger Zeit gerinnt, sodaß es nach Ablauf einiger Wochen vollständig zur Gallerte und für viele Zwecke unbrauchbar wird. Dieses Gerinnen läßt sich nun vermeiden, wenn man dem Eigelb geringe Mengen von Stoffen zusetzt, die geeignet sind, das im Eigelb enthaltene Ovovitellin zu lösen, also z. B. Neutralsalze, Alkalien, Alkalicarbonate oder auch Säuren (vergl. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 1899, Seite 29 und 30 unter Globulin, sowie Seite 384 unter Ovovitellin). Es ist dabei einerlei, ob man diese Stoffe dem Eigelb selbst oder dem Methylalkohol oder auch der fertigen Mischung von Eigelb mit dem Methylalkohol zusetzt. Auf diese Art konserviertes Ei-

gelb ist sehr lange haltbar, bleibt flüssig, d. h. es behält ungefähr die Konsistenz von frischem Eigelb und ist wegen der leichten Flüchtigkeit des Methylalkohols (Siedepunkt 66° C) zu vielen Zwecken verwendbar. Die außer dem Methylalkohol noch zugesetzen Mengen von Salzen, Säuren oder Alkalien sind so unbedeutend, daß sie bei der Verwendung des Eigelbs nicht in Betracht kommen.

Dr. Gustav Wendt in Steglitz: Verfahren zur Herstellung eines der Kinderernährung dienenden Dauerpräparates aus Eidotter und Milchzucker. D.R.P. 184182 vom 24. März 1905. (Patentbl. 1907, **28**, 1611.) — Das Verfahren ist in erster Linie gekennzeichnet durch die Gegenwart von Essigsäure beim Abdampfen, sowie durch die Mitanwendung eines Auszuges, welcher in der Weise gewonnen wird, daß ein Gemenge von Eigelb und Milchzucker unterhalb 60° C bei Gegenwart von Essigsäure abgedampft, der Rückstand mit Äther und dann mit Alkohol extrahiert wird, und daß schließlich die verwendeten Lösungsmittel verdunstet werden. Durch die Gegenwart der Essigsäure beim Abdampfen wird vor allem eine unbegrenzte Haltbarkeit des Präparates erreicht, wie dies bisher nicht erreicht werden konnte. Außerdem zeigt schon die hellgelbe Farbe des Endproduktes an, daß die Oxydation der vorhandenen Eisenverbindungen durch die Essigsäure verhindert worden ist, was bisher nicht erzielt werden konnte. Ein weiterer Faktor, den die Gegenwart der Essigsäure bedingt, besteht in der Lockerung und teilweisen Spaltung der großen Lecithinmolekülkomplexe, wodurch die Verdaulichkeit des vorliegenden Dauerpräparates erhöht wird.

A. Oelker.

Butter, Speisefette und Öle.

Ed. Polenske: Über den Nachweis einiger tierischer Fette in Gemischen mit anderen tierischen Fetten. (Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1907, **26**, 444—463.) — Verf. weist zunächst auf die Schwierigkeiten hin, die der Nachweis von Talg in Schweineschmalz und von Schweineschmalz in Butterfett zur Zeit noch bieten. Die mikroskopische Methode zum Nachweise von Talg in Schweineschmalz habe sich bei schwachen Zusätzen bisher als unsicher erwiesen. Um diese Lücken auszufüllen, sind im Kaiserlichen Gesundheitsamte schon seit längerer Zeit Versuche in Angriff genommen, die schließlich zu dem in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Verfahren geführt haben, mit dem es nach den bisher erhaltenen Ergebnissen möglich ist, den in Rede stehenden Nachweis bis zu einem gewissen Grade zu erbringen. Dem Verfahren liegt die Beobachtung zugrunde, daß die Temperatur-Differenz zwischen dem Schmelz- und Erstarrungspunkte, die „Differenz-Zahl", bei den Fetten verschiedener Tierarten nicht gleich groß ist, aber für das Fett einer Tierart eine ziemlich konstante Größe ist. Da sich bei so komplizierten Gemischen, wie sie die Fette darstellen, eigentlich von einem Schmelzpunkt und einem Erstarrungspunkt nicht reden läßt, vielmehr sowohl das Schmelzen wie das Erstarren über ein mehr oder weniger großes Temperaturintervall erfolgt, so ist es lediglich Sache der Übereinkunft, welcher Punkt als Schmelzpunkt und welcher als Erstarrungspunkt angesehen werden soll. Verf. hat daher bei seinen Untersuchungen als Schmelzpunkt diejenige Temperatur gewählt, bei welcher unter den weiter unten angegebenen Vorsichtsmaßregeln des Erhitzens das in der Kapillare befindliche Fett völlig klar erscheint, und als Erstarrungspunkt diejenige Temperatur angenommen, bei der das geschmolzene Fett einen bestimmten Trübungsgrad erlangt hat. Gelegentlich der Untersuchung der Frage, ob eine Probe aus dem Auslande eingeführter gesalzener Därme vom Rinde oder Schweine stammten, hat Verf. eine Untersuchung des Fettes von Rinds- und Schweinedärmen vorgenommen und hierbei die Beobachtung gemacht, daß unabhängig von der Höhe des Schmelz- und Erstarrungspunktes die zwischen diesen liegende Differenz, die Differenz-Zahl, bei den Rindsfetten zwischen 12,8—14,2°, dagegen bei den Schweinefetten zwischen 19,5—20,5° lag. Bei einer weiteren Prüfung dieser Beobachtung an

einem umfangreichen Material, das teils aus eigens ausgeschmolzenen Fetten, teils aus Handelsware bestand, wurde dieser Befund ohne Ausnahme bestätigt. Ferner hat Verf. bei Gemischen von Rindstalg und Schweineschmalz festgestellt, daß schon durch eine Beimischung von 15% Talg zum Schweineschmalz die Differenz-Zahl des Schmalzes soweit herabgesetzt wird, daß der Talgzusatz erkannt werden kann. Um brauchbare Ergebnisse zu erhalten ist es notwendig, die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes genau in folgender Weise auszuführen: 1. Vorbereitung der Fettproben: Das Fett muß vollkommen klar und wasserfrei sein; dies ist dadurch zu erreichen, daß 20—25 ccm des filtrierten klaren Fettes in einem Reagensglase $^{1}/_{2}$ Stunde lang in einem Glycerinbade auf 102—103° erhitzt werden und daß während dieser Zeit durch das Fett ein langsamer, sorgfältig getrockneter Kohlensäurestrom geleitet wird. — 2. Bestimmung des Schmelzpunktes: Die zu verwendenden U-förmigen Kapillaren sollen einen Durchmesser von 1,4—1,5 mm haben (solche sind zu beziehen von der Firma Paul Altmann, Berlin NW, Louisenstraße 47); sie werden aus einem leichtschmelzenden Glasrohr von etwa 1 mm Wandstärke und 1,2 cm lichter Weite durch Ausziehen hergestellt. Bei der Füllung der Kapillaren wird der eine Schenkel so tief in das geschmolzene Fett eingetaucht, bis die eingedrungene Fettsäule etwa 2 cm lang ist; sie wird durch Eintauchen der Kapillare in Wasser von 80° in beide Schenkel gleichmäßig verteilt und darauf sofort in Eiswasser zum Erstarren gebracht. Von jeder Fettprobe werden 4—6 derartig beschickte Kapillaren in einer kleinen Blechbüchse 22—24 Stunden lang unmittelbar auf Eis gelegt; erst dann ist der Schmelzpunkt zu bestimmen. Zu jeder Bestimmung können gleichzeitig 2 äußerlich sorgfältig gereinigte Kapillaren verwendet werden; sie werden an einem in Fünftelgrade geteilten Anschütz'schen Thermometer (Gradeinteilung +10 bis +80°) befestigt zugleich mit einer Kontrollkapillare mit hellfarbigem klarem Öl. Als Wärmebad dient ein 350 ccm fassendes Becherglas mit einer Mischung von 200 ccm Glycerin und 100 ccm Wasser, die eine Anfangstemperatur von 20° haben soll; die Quecksilberkugel soll sich in der Mitte der vollkommen klaren Flüssigkeit befinden und diese unter beständiger Benutzung eines Glasrührers allmählich in der Weise erwärmt werden, daß die Temperatur anfangs etwa 2° in der Minute, von etwa 5° unter dem Schmelzpunkte an aber nur etwa $^{3}/_{4}$° in der Minute steigt. Die Beobachtung des Schmelzpunktes soll bei hellem Tageslicht vor einem Fenster im durchfallenden Lichte und gegen einen etwa 15 cm hinter dem Becherglase angebrachten dunkelen Hintergrund erfolgen. Als Schmelzpunkt ist derjenige Temperaturgrad zu bezeichnen, bei dem die letzte opalisierende Trübung der ganzen Fettsäule eben verschwindet und das Fett die Klarheit des Öles in der Kontrollkapillare angenommen hat. Zuweilen sind die beiden Enden der Fettsäulchen (bis zu etwa 1 mm Länge), die mit der Luft in Berührung gestanden haben, infolge Oxydation schwerer schmelzbar als die übrige Fettschicht; in solchen Fällen ist nur der Schmelzpunkt der letzteren maßgebend. Auch wenn in beiden Kapillaren der Schmelzpunkt der gleiche ist, muß man den Versuch dennoch wiederholen und ist die sich aus 6 Bestimmungen, die nicht mehr als 0,3° voneinander abweichen dürfen, ergebende Mittelzahl als maßgebender Schmelzpunkt anzusehen; sind die Abweichungen größer, so sind neue Kapillaren herzustellen und die Bestimmungen zu wiederholen. — 3. Bestimmung des Erstarrungspunktes. Der hierfür zu verwendende Apparat (Fig. 15 S. 760) gleicht in seiner Gestalt dem Beckmann'schen Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung; er wird ebenfalls von der Firma Paul Altmann-Berlin geliefert. Das Kühlgefäß A füllt man bis fast zum Rande mit klarem Wasser von derjenigen Temperatur, die für die betreffenden Untersuchungen vorgeschrieben ist. Der Gang des Luftmotors (zu beziehen von Louis Heinrici in Zwickau) ist so einzustellen, daß der Rührer in dem Erstarrungsgefäß B 180—200-mal in der

Minute gehoben wird. Darauf wird das Erstarrungsgefäß B bis zu der 2,7 cm über dem Boden befindlichen Strichmarke mit dem etwa 15° über den Schmelzpunkt erwärmten Fett angefüllt; alsdann wird der Kork mit Thermometer und Rührer eingesetzt und das Erstarrungsgefäß in der Weise in dem mit einem abgerundeten Boden versehenen Luftmantel befestigt, daß, wenn sich der Quecksilberbehälter des Thermometers zwischen den 1 cm oberhalb des Bodens des Erstarrungsgefäßes B befindlichen beiden geschwärzten wagerechten Parallelstrichen und der 2,7 cm vom Boden desselben Gefäßes angebrachten Einfüllmarke befindet, der Teilstrich +50° des Thermometers noch unterhalb des Korkes sichtbar ist und nicht über den Wasserspiegel des Kühlgefäßes hinausreicht. Ist dies geschehen, so wird der aus einem 2 mm starken Nickeldrahte bestehende Rührer in Bewegung gesetzt. Dieser ist durch einen starken Zwirnfaden so mit dem Motorrade verbunden, daß er bei jeder Umdrehung um etwa 2 cm gehoben wird; er darf weder den Boden des Erstarrungsgefäßes berühren, noch sich soweit der Oberfläche des Fettes nähern, daß beim Rühren Luftblasen in das Fett gelangen. Die Bestimmung ist bei Tageslicht auszuführen und zwar durch Beobachtung bei durchfallendem Licht und gegen einen weißen Hintergrund, der durch ein an der Außenwand des Kühlgefäßes befestigtes Stück weißen Papiers von der Größe eines Kartenblattes gebildet wird. Wenn sich die Temperatur des Fettes dem Erstarrungspunkte nähert, macht sich zuerst eine schwache Opaleszenz des Fettes bemerkbar, die sich bei Talg sehr schnell, dagegen bei Schweineschmalz weniger schnell und bei Gänsefett und Butter noch langsamer bis zu dem Trübungspunkte, der als Erstarrungspunkt gilt, verstärkt. **Als Erstarrungspunkt des Fettes ist demnach die Temperatur zu bezeichnen, bei der die Trübung des Fettes soweit vorgeschritten ist, daß die beiden Parallelstriche an der Hinterwand des Erstarrungsgefäßes nicht mehr als getrennt sich unterscheiden lassen,** sondern verschwommen zusammenhängend erscheinen. Wenn bei der Wiederholung des Versuches, bei der das Fett wieder etwa 15° über seinen Schmelzpunkt erwärmt und vollständig geschmolzen sein muß, beide Ergebnisse nicht um mehr als 0,2° voneinander abweichen, so ist das Mittel aus beiden Bestimmungen zu ziehen, im anderen Falle ist dieses von 3—4 Bestimmungen zu nehmen. **Die gegebenen Vorschriften zur Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes sind streng zu beobachten.** Als Temperatur des Kühlwassers ist beim Nachweis von Talg in Schweineschmalz 18°, beim Nachweis von Schweineschmalz in Gänseschmalz und Butter 16° zu wählen. — Von den zahlreichen Untersuchungen reiner Fette gibt Verf. eine instruktive Auswahl, aus der die nachfolgenden Schwankungszahlen hier wiedergegeben seien:

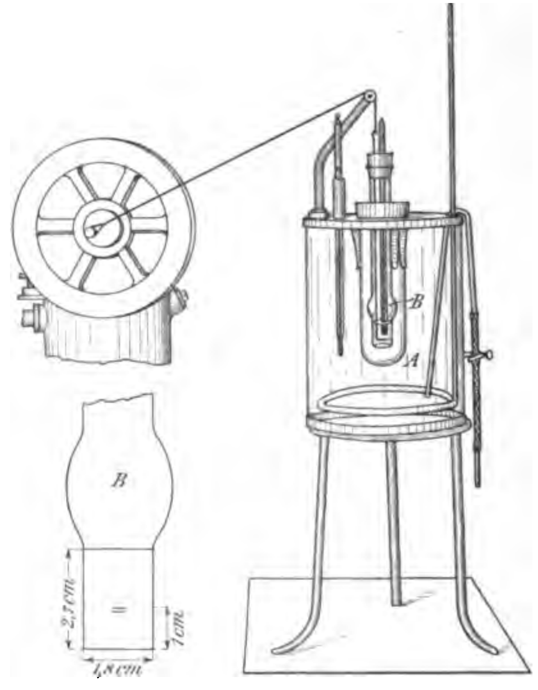


Fig. 15.

Art des Fettes	Zahl der Proben	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Differenzzahl
Schweineschmalz	15	42,2—49,0°	22,8—29,0°	19,0—21,0
Rindertalg	24	41,2—50,0°	28,4—35,4°	12,8—14,6
Hammeltalg	6	47,8—52,0°	23,8—37,3°	13,0—15,0
Premier jus, amerikanisch . .	6	46,5—49,7°	32,0—35,2°	14,4—14,6
Kalbsfett	8	40,0—44,0°	27,0—30,0°	12,3—14,2
Oleomargarin, amerikanisch . .	3	30,2—39,5°	19,0—26,3°	11,2—13,2
Preßtalg	2	54,2—56,0°	41,5—43,5°	12,5—12,7
Butterfett	?	34,5—35,5°	21,2—22,7°	11,8—14,3
Pferdefett	2	33,0—35,3°	18,0—19,0°	15,0—16,3
Gänsefett	6	34,0—37,0°	20,0—22,0°	14,0—16,2
Cocosfett	5	24,5—26,0°	19,0—22,5°	4,8—6,0
Sheabutter	1	45,0°	25,0°	20,0
Borneotalg	1	48,5°	40,0°	8,5

Hinsichtlich der Anwendbarkeit des Verfahrens kommt Verf. auf Grund der Untersuchungen von selbsthergestellten Mischungen zu folgenden Ergebnissen: 1. Schweineschmalz. Es lassen sich darin 15 % Talg nachweisen; eine Beimischung von 10 % Baumwollsamenöl beeinträchtigt diese Nachweisbarkeit nicht. Bei den weicheren Schweineschmalzsorten mit den Differenzzahlen 19—20 können kleinere Talgzusätze nachgewiesen werden als bei den festeren Schmalzen mit den Differenzzahlen 20—21. Verf. stellt bezüglich des Nachweises von Talg in Schweineschmalz folgenden Leitsatz auf: „Im Hinblick darauf, daß umfangreichere Untersuchungen von Schweineschmalz noch eine etwas kleinere Differenz-Zahl als 19 ergeben könnten, ist aus vorstehend mitgeteilten Versuchen [— die Versuche sind in diesem Referat nicht mitgeteilt. — Ref.] der Schluß zu ziehen, daß Schweineschmalz mit Talg oder anderen Fetten, die eine niedrigere Differenz-Zahl als Schweineschmalz haben, als gefälscht anzusehen ist, wenn die in dem Schmalze gefundene Differenz-Zahl kleiner ist als 18,5." — 2. Gänseschmalz: Es lassen sich Zusätze von 20 % Schweineschmalz nachweisen. Sollte das Gänseschmalz bei 19° noch nicht erstarren, so ist die Temperatur des Wasserbades von 16° in der Weise weiter zu erniedrigen, daß sie bis zum Beginn der Trübung des Fettes stets etwa 4—5° unter der Temperatur des Fettes liegt. Verf. stellt den Leitsatz auf: „Mit Rücksicht auf die geringere Anzahl untersuchter Proben von Gänseschmalz wird vorläufig für reines Gänseschmalz als obere Grenze die Differenz-Zahl 17 aufgestellt, deren Erreichung und Überschreitung auf eine Fälschung des Gänseschmalzes mit Schweineschmalz oder anderen Fetten, die eine höhere Differenz-Zahl als Gänseschmalz haben, zurückzuführen ist." — 3. Butter: Außer mehreren Proben, welche aus Butterhandlungen Berlins bezogen waren, wurden auch 5 Proben aus 5 verschiedenen Molkereien untersucht, die nach den Reichert-Meißl'schen Zahlen und anderen in Betracht kommenden Konstanten als rein zu bezeichnen waren. Die Differenz-Zahlen dieser Butterproben schwankten zwischen 11,8—14,3. Die geringste Menge der in Butter nachweisbaren Menge Schweineschmalz ist abhängig von der Beschaffenheit des Schmalzes und der Höhe der Differenz-Zahl des damit gefälschten Butterfettes. Da bei der starken Schwankung der letzteren Zahl zuweilen selbst Butterfettgemische mit 25 % Schweineschmalz nicht nachweisbar sein würden, so stellte Verf., um die Methode für den Schweineschmalznachweis empfindlicher zu machen, Gemische von 75 % Butterfett und 25 % Rindertalg her; denn

bei derartigen Butter- und Talggemischen schwanken die Differenz-Zahlen in den wesentlich engeren Grenzen 14,0—14,7° und es lassen sich infolgedessen Schweineschmalzzusätze von 20% schon in den meisten Fällen durch Differenz-Zahlen von über 15 nachweisen, wie z. B. aus folgenden Beispielen hervorgeht:

No.	Art des Fettes			Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt (bei 16°)	Differenzzahl
1	Molkereibutter			34,5	22,0	12,5
2	75% davon + 25% Rindstalg			41,2; 41,4	27,0; 27,2	14,0
3	Butter-Rindstalg-Gemisch No. 2	+ amerikanisches Schweineschmalz	15%	41,6; 41,8	27,0; 27,0	14,7
4			20 „	42,0; 42,2	27,0; 27,0	15,1
5			25 „	42,7; 42,6	27,2; 27,3	15,4
6		+ Schweineschmalz aus Liesen	15%	43,0; 43,2	27,9; 28,0	15,1
7			20 „	43,7; 43,5	28,2; 28,2	15,4
8			25 „	44,3; 44,6	28,4; 28,3	16,1

Hiernach war bei No. 4—8 der Schweineschmalzzusatz nachweisbar. Verf. stellt folgenden Leitsatz auf: „Unter dem Vorbehalt, daß die für Butter angegebenen Differenz-Zahlen sich allgemein als richtig erweisen sollten, ist eine Butter mit Schweineschmalz oder anderen Fetten, die eine höhere Differenz-Zahl als Butter haben, als gefälscht anzusehen, wenn in dem ursprünglichen Butterfette eine höhere Differenz-Zahl als 14,6 oder in dem aus 75 Teilen Butterfett und 25% Rindertalg hergestellten Gemisch eine höhere Differenz-Zahl als 15 erhalten wird. Der zu dem Gemisch zu verwendende Rindertalg muß einen Schmelzpunkt von 49,0—49,7° und eine Differenz-Zahl von 14,4—14,6 haben." Rindertalg, der diesen Anforderungen entspricht, begegnet man nicht selten im harten Rindertalg. Der im Eisschrank aufbewahrte Talg ist sehr lange Zeit haltbar. — Verf. hat 39 Butterproben aus Berlin und den Vororten, die entweder als verfälscht erkannt oder der Fälschung verdächtig waren, nach seinem Verfahren untersucht; 27 von diesen Proben wurden als gefälscht erkannt, während das Ergebnis bei den übrigen zweifelhaft blieb. — Außer beim Schweineschmalz fand Verf. eine hohe Differenz-Zahl noch bei einer Probe Sheabutter, die durch Auskochen von Samen von Bassia Parkii (aus Togo) gewonnen war und folgende Werte lieferte:

Refraktion bei 40°	Reichert-Meißl'sche Zahl	Neue Butter-zahl	Verseifungs-zahl	Jodzahl	Schmelz-punkt	Erstar-rungspunkt	Differenz-zahl	Freie Säure	Unverseifbare Stoffe
54,0	1,9	0,43	177,3	49,0	45,0	25,0	20,0	46,37	4,7%

Nach dem Verfahren des Verf.'s lassen sich auch ohne Talgzusatz Mischungen von Butter mit 10—20% Sheabutter als Fälschungen erkennen. — Die Methode des Verf.'s soll nicht den Zweck verfolgen, die Bestimmung und den Wert der bisher bei der Untersuchung der Fette geltenden Konstanten einzuschränken. Dagegen wird sie nach Ansicht des Verf.'s in solchen Fällen, in denen andere Verfahren versagen, wie z. B. beim Nachweis von Talg in Schweineschmalz und von Schweineschmalz in Gänseschmalz, berufen sein, eine Entscheidung herbeizuführen. — Verf. spricht den Wunsch aus, daß die Fachgenossen in erster Linie der Differenz-Zahl reiner Fette ihre Aufmerksamkeit zuwenden möchten, um für diese allerseits anerkannte Grenzwerte festzulegen.

A. Bömer.

Über die Zusammensetzung der niederländischen Butter, herstammend aus der Staatskontrolle unterstellten Molkereien. (Herausgegeben von der Reichsmolkereiversuchsstation zu Leyden (Dr. van Sillevoldt) im Auftrage der Generaldirektion für Landwirtschaft im Ministerium für Waterstaat, Handel und Gewerbe. August, September und Oktober 1907. (Im Haag, Gebr. J. & H. van Langenhuysen, 1907.) — Die Ergebnisse für die Monate August, September und Oktober 1907 waren folgende:

August 1907.

Provinz (Butter-Kontrollstation)	Zahl der untersuchten Proben	Reichert-Meißl'sche Zahl										Die Butterproben mit Reichert-Meißl'schen Zahlen unter 24 entstammten:
		20—22	22—23	23—24	24—25	25—26	26—27	27—28	28—29	29—30	30 u. höher	
Drenthe (Assen)	100	—	—	—	10	33	30	22	4	1	—	—
Süd-Holland (s'Gravenhage) .	106	1	1	1	6	14	20	31	19	13	—	3 Molkereien
Groningen (Groningen) . . .	83	—	—	—	1	13	22	25	18	4	—	—
Gelderland-Overijssel (Deventer)	262	—	—	1	12	28	81	94	44	1	1	1 Molkerei
Friesland (Leeuwarden) . . .	237	—	—	—	1	8	29	101	82	16	—	—
Nord-Brabant (Eindhoven) . .	383	—	—	—	—	1	17	63	140	114	48	—
Limburg (Maastricht)	607	—	—	—	—	3	55	161	286	144	8	—
Seeland (Middelburg)	18	1	1	3	6	3	2	2	—	—	—	4 Molkereien
Zusammen	1846	2	2	5	36	103	256	499	593	293	57	8 Molkereien

September 1907.

Provinz (Butter-Kontrollstation)	Zahl der untersuchten Proben	20—22	22—23	23—24	24—25	25—26	26—27	27—28	28—29	29—30	30 u. höher	Die Butterproben mit Reichert-Meißl'schen Zahlen unter 24 entstammten:
Drenthe (Assen)	170	—	—	3	10	67	63	23	4	—	—	3 Molkereien
Süd-Holland (s'Gravenhage) .	104	1	3	3	8	33	26	17	9	4	—	5 "
Groningen (Groningen) . . .	84	—	—	3	12	20	27	19	3	—	—	2 "
Gelderland-Overijssel (Deventer)	242	—	—	—	13	50	88	82	9	—	—	—
Friesland (Leeuwarden) . . .	242	—	—	—	5	20	69	102	46	—	—	—
Nord-Brabant (Eindhoven) . .	361	—	—	—	—	10	39	67	144	80	21	—
Limburg (Maastricht)	510	—	—	—	2	16	62	144	178	96	12	—
Seeland (Middelburg)	19	2	—	3	4	3	3	3	1	—	—	4 Molkereien
Zusammen	1732	3	3	12	54	219	377	457	394	180	33	14 Molkereien

Oktober 1907.

Provinz (Butter-Kontrollstation)	Zahl der untersuchten Proben	20—22	22—23	23—24	24—25	25—26	26—27	27—28	28—29	29—30	30 u. höher	Die Butterproben mit Reichert-Meißl'schen Zahlen unter 24 entstammten:
Drenthe (Assen)	174	—	3	11	60	68	27	5	—	—	—	14 Molkereien
Süd-Holland (s'Gravenhage) .	105	5	2	21	29	31	10	6	—	1	—	24 "
Groningen (Groningen) . . .	85	—	3	12	14	24	25	7	—	—	—	12 "
Gelderland-Overijssel (Deventer)	263	—	2	15	47	60	68	59	12	—	—	13 "
Friesland (Leeuwarden) . . .	245	—	3	21	58	76	63	20	4	—	—	23 "
Nord-Brabant (Eindhoven) . .	373	—	—	—	—	5	16	64	140	113	35	—
Limburg (Maastricht)	771	—	—	—	3	7	49	112	237	266	97	—
Seeland (Middelburg)	21	—	—	1	2	2	6	5	—	2	3	1 Molkerei
Zusammen	2037	5	13	81	213	273	264	278	393	382	135	87 Molkereien

A. Behre.

Alkoholfreie Getränke.

G. Bode: Alkoholfreie Getränke. (Wochenschr. Brauerei 1906, **23**, 359 bis 362.) — Verf. bespricht die allgemeinen Verhältnisse der Fabrikation der alkoholfreien Getränke und insbesondere die verschiedene Beurteilung derselben hinsichtlich des Alkoholgehaltes und ihres Wertes. Im Sinne des § 33 der Reichsgewerbeordnung bezeichne die Amtshauptmannschaft Annaberg Getränke mit nicht mehr als 1,5 % Alkohol, das Kgl. Württembergische Ministerium des Innern solche mit nicht mehr als 1 % Alkohol als „alkoholfrei". Des weiteren kritisiert Verf. die Ansichten von Lohmann (**Z.** 1907, **13**, 290) über die Brauselimonaden und weist auf ihre Unhaltbarkeit hin. Ferner stellt Verf. eine Anzahl teils eigener teils fremder Analysen von alkoholfreien Getränken zusammen. Er unterscheidet zwei Gruppen: Die eine derselben besteht aus mit einer organischen Säure, einem künstlichen „Frucht"-Aroma und einem Anilinfarbstoff versetzten dünnen Zuckersäften. Diese Art Getränke enthielten nur wenig Alkohol (0,04—0,17 Gew.-%), hingegen fanden sich vielfach Mikroorganismen und besonders waren wilde Hefen reichlich vertreten. Der Preis dieser Art Getränke schwankt zwischen 0,30—0,60 M. für 1 Liter, während ihre Herstellungskosten nicht mehr als 0,03—0,05 M. ausmachen. Diese Sorte Getränke stellt nach Ansicht des Verf.'s wohl das teuerste und wertloseste Genußmittel dar, das dem Volke je geboten worden ist. Die zweite Gruppe der alkoholfreien Getränke bilden solche, die neben Zucker auch noch natürliche Fruchtsäfte, Malzextrakt und pflanzliche Extraktivstoffe enthalten. Da diese Getränke durch das Imprägnieren mit Kohlensäure allein nicht hinreichend haltbar sind, enthalten sie vielfach einen mehr oder minder hohen Alkoholgehalt (bis etwa 2 %) und eine reiche Flora von Mikroorganismen. Verf. ist der Ansicht, daß es unzulässig sei, Getränke mit einem mehr als in Spuren vorhandenen Alkoholgehalt als alkoholfrei zu bezeichnen. *A. Bömer.*

Armin Röhrig: Alkoholfreie Getränke. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1906, 45—46.) — Die Untersuchung von zwei Apfelsäften des Handels hatte folgende Ergebnisse (g in 100 ccm):

Bezeichnung	Spezif. Gewicht bei 15°	Extrakt	Alkohol	Asche	Alkalität	Säure als Äpfelsäure	Invertzucker
Apfelsaft Pomona, Eilenburg .	1,0320	13,28	0,11	0,30	2,3	0,67	11,25
Apfelsaft von Friesen, Rötha .	1,0453	12,08	0,26	0,31	2,8	0,65	8,68

C. Mai.

Patente.

Deutsche Malzfabrik G. m. b. H. in Groß-Crostitz: Verfahren zur Herstellung von alkoholfreiem Bier von normalem Biergeschmack. D.R.P. 180288 vom 1. August 1905. (Patentbl. 1907, 28, 821.) — Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkoholfreiem Bier durch Einwirkenlassen von Hefe auf Würze bei etwa 0° C. Das wesentliche neue Merkmal dieses Verfahrens besteht darin, daß die benutzte Hefe in an sich bekannter Weise einer Vorbehandlung unterworfen wird, welche in einer längeren Lagerung bei 6° C bis zur Temperatur des Wachstumsmaximums der Hefe besteht und bezweckt, die alkoholbildenden Enzyme der Hefe möglichst zu schwächen, die eiweißabbauenden dagegen zu stärken.

Hermann Linzel und Dr. Carl Bischoff in Berlin: Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien Getränks aus vergorener Flüssigkeit, insbesondere aus Bier, mittels des Vakuums. D.R.P. 182363 vom 16. Dezember 1905. Zusatz zum Patent 160497 vom 25. November 1903. (Patentbl. 1907, 28, 1211.) — Bei der Ausübung des Verfahrens der Herstellung alkoholfreier Getränke aus vergorener Flüssigkeit gemäß Patent

160497 hat sich insbesondere bei alkoholreicheren Flüssigkeiten gelegentlich die Schwierigkeit herausgestellt, daß die direkte Zuführung eines Luftstroms mittels Injektordüsen eine zu starke Abkühlung bedingt und die Zeit der Abtreibung des Alkohols beeinträchtigt. Auch tritt gelegentlich durch zu reichliche Luftzufuhr ein unerwünscht starkes Zurückgehen des Vakuumdruckes auf. Dieser Übelstand wird nun dadurch beseitigt, daß man die Luft direkt in den Dampferzeuger miteintreten läßt, sodaß der Wasserdampf selbständig stets eine gewisse Menge Luft mit sich führt. Die Luft wird hierdurch gleichmäßig mit dem Wasserdampf erwärmt, wodurch sich Schwankungen des Druckes im Vakuum vermeiden lassen. Bei kleineren Dampfentwicklern, welchen ständig Wasser zufließt, kann unter Umständen schon der Luftgehalt des Wassers allein genügen, um den Zweck, die Flüssigkeit im Vakuum ständig in Bewegung zu erhalten, zu erfüllen. *A. Oelker.*

Luft.

R. Legendre: Über den Gehalt der Seeluft an Kohlensäure. (Compt. rend. 1906, **143**, 526—528.) — Verf. hat auf offener See vor der bretonischen Küste 14 Proben von Seeluft auf ihren Gehalt an Kohlensäure untersucht und ihn ziemlich konstant und anscheinend unabhängig von der Windrichtung gefunden. Im Mittel waren in 100 cbm Luft 33,5 l Kohlensäure enthalten, ein Wert, der dem in Paris vom Observatorium von Montsouris ermittelten sehr nahe kommt und nur ein wenig höher ist. *G. Sonntag.*

J. Simon: Neuer Apparat zur Bestimmung des Staub- und Wassergehalts in Abgasen. (Stahl und Eisen 1905, **25**, 1069.) — Dieser Apparat besteht aus zwei konzentrischen Zylindern, deren innerer eine durch eine Klemme festgehaltene, aus einer dreifachen Ätherextraktionshülse von 28 × 60 mm bestehende Staubbestimmungshülse trägt. Die Zylinder enden in zwei Röhrchen von 10 mm lichter Weite, von denen das eine mit dem Gasentnahmerohr, das andere mit zwei U-Röhrchen verbunden wird, die mit einer hygroskopischen Substanz beschickt sind. Der Gang der Bestimmung ist nun folgender: Das Gas durchströmt zunächst die Hülse und dann die mit Chlorcalcium oder dergl. gefüllten U-Röhrchen, wobei der Staub in der Hülse festgehalten wird. Die Gewichtszunahme der vor und nach dem Durchleiten des Gases bei 105° getrockneten Hülse ergibt dann die im Gase enthaltene Staubmenge, während die Gewichtszunahme des ganzen Apparats abzüglich des Staubgewichts das im Gas enthaltene Wasser angibt. Wo der Druck des Gases ausreichend und der Staub nicht beträchtlich ist, kann eine angehängte Gasuhr selbsttätig registrieren; anderenfalls wird das Gas durch einen Aspirator angesaugt. — Der Apparat wird von der Firma Desaga in Heidelberg ausgeführt. *A. Oelker.*

Gebrauchsgegenstände.

Farben.

H. Wefers Bettink: Vergiftungserscheinungen nach Gebrauch von gefärbter Kreide. (Pharm. Weekblad 1906, **43**, 513—514.) — Bei zwei Lehrern, welche beim Unterricht zum Beschreiben der Tafel gefärbte Kreide gebrauchten, zeigten sich deutliche Erscheinungen von Bleivergiftung. Verf. untersuchte mehrere Muster, nämlich grüne, gelbe, orangefarbige, karminrote, ockergelbe und blaue Kreide und konnte in den drei ersteren Blei nachweisen; auch die ockergelbe Kreide war nicht ganz bleifrei, aber der Gehalt war so gering, daß wahrscheinlich nur eine Verunreinigung vorlag. Alle drei Proben enthielten neutrales (gelbes) Bleichromat, die grüne Kreide enthielt außerdem noch Berlinerblau, die orangefarbige noch basisches rotes Bleichromat. Die übrigen Kreidesorten, auch die karminrote, in der Mennige erwartet wurde, waren bleifrei. Der Gebrauch derartiger Kreidesorten ist also nicht ungefährlich, namentlich für Personen, welche die Gewohnheit haben, die mit Kreide beschmutzten Finger an den Mund zu bringen. Die Untersuchung wurde in der Weise

ausgeführt, daß die fein geriebene Kreide unter Erwärmen mit Natronlauge geschüttelt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, darauf filtriert und nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Bleichromat gefällt wurde. *J. J. van Eck.*

H. Schlegel: Haarfärbemittel. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1906, 51.) — Vitek's Haarfärbemittel (Nußextrakt) enthielt als wirksamen Bestandteil eine organische Amidoverbindung und war frei von Blei und p-Phenylendiamin. — Kuhn's Haarfarbe Nutin enthielt ebenfalls kein p-Phenylendiamin, sondern einen indolartigen Stoff. *C. Mai.*

H. Kreis: Kosmetische Mittel. (Bericht des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1906, 49—50.) — **Régénérateur Octavia** von O. Donnet in Paris und **Beethams indelible Hairextrakt** sind bleihaltig, **Nußextrakt-Haarfarbe** von Schwarzlose in Berlin kupferhaltig. Das Haarfärbemittel **L'Hovaline** von O. Donnet in Paris enthält p-Phenylendiamin. *C. Mai.*

Patente.

Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H. und **Dr. Adolf Wultze** in Charlottenbourg: Verfahren zur Darstellung einer im wesentlichen aus normalem Bleicarbonat bestehenden weißen Farbe. D.R.P. 174024 vom 12. Juni 1904. (Patentbl. 1906, 27, 2095.) — Aus Bleizucker, d. h. aus neutralem Bleiacetat läßt sich eine mit besonderen Eigenschaften ausgestattete weiße Farbe erzeugen, wenn man das Einleiten der Kohlensäure in die neutrale Bleiacetatlösung unter Druck vornimmt. Das entstandene kohlensaure Blei enthält anstatt 11 % Kohlensäure wie das gewöhnliche Bleiweiß 16,1 %. Das Produkt besteht somit im wesentlichen aus normalem kohlensauren Blei, welches 16,49 % Kohlensäure enthält. Die Farbe hat einerseits eine größere Deckkraft als andere bekannte Bleiweißsorten, und ist auch widerstandsfähiger gegen atmosphärische Einflüsse.

G. Parrot in Levallois-Perret bei Paris: Verfahren zur Herstellung von Ölfarben oder Pasten aus Zinkoxyd oder anderen Farbenpigmenten. D.R.P. 175402 vom 13. Mai 1905. (Patentbl. 1906, 27, 2095.) — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man oxydiertes Leinöl mit Wasser und Metalloxyd zur Emulsion schlägt. Das für diesen Zweck zur Anwendung kommende Leinöl wird hergestellt, indem man gewöhnliches Leinöl 50—60 Stunden bei einer Temperatur von etwa 75° C mit Luft behandelt.

Dr. Julius Frölich in Frankfurt a. O.: Verfahren zur Darstellung von Bleiweiß, Lithopone und Zinksulfid. D.R.P. 178983 vom 8. November 1905. (Patentbl. 1907, 28, 502.) — Es sind vielfach Versuche gemacht worden, das ziemlich umständliche holländische Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß durch ein einfacheres zu ersetzen. Es wurde nun gefunden, daß nicht nur beim Bleiweiß, sondern auch bei anderen durch Fällung erhaltenen Farben, wie z. B. Lithopone und Schwefelzink, amorphe und deckkräftige Produkte erhalten werden, wenn man die Fällung dieser Farben aus ihren Salzlösungen bei Gegenwart von Kolloiden vornimmt. Hierzu eignen sich alle diejenigen Kolloide, welche mit den Salzlösungen selbst keine Niederschläge ergeben, also beispielsweise Gelatine, Leim, Gummiarten, Dextrin, Saccharose und andere Zuckerarten. Die Menge der den Salzlösungen zuzusetzenden Kolloide ist abhängig von der Konzentration der ersteren und kann in den weitesten Grenzen schwanken. Die auf diesem Wege hergestellten Farben sollen den nach den üblichen Fällungsmethoden erhaltenen an Deckkraft erheblich überlegen sein.

Léon Brunet in Brioude, Frankreich: Verfahren zur Herstellung einer lithoponähnlichen weißen Farbe. D.R.P. 182730 vom 15. Februar 1906. (Patentbl. 1907, 28, 1421.) — Im Gegensatze zu den im Handel befindlichen Lithoponen, die neben Baryumsulfat Schwefelzink oder Zinkoxyd enthalten, je nachdem man Schwefelbaryum oder Baryt zu ihrer Herstellung aus Zinksulfat verwendet, wird gemäß vorliegender Erfindung zur Herstellung einer derartigen Farbe Zinksulfit benutzt. Das Verfahren besteht einfach darin, daß man zu einer Lösung dieses Salzes Schwefelbaryum oder Baryt hinzusetzt. Der so erhaltene weiße Niederschlag von Schwefelzink oder von Zinkoxyd und schwefligsaurem Baryt kann ebenso verwendet werden wie das gegenwärtig im Handel befindliche Lithopon. Bei dem neuen Produkt kann für die Mischung mit Öl ein nicht gebleichtes Öl verwendet werden. Es ist nur notwendig, einige Tropfen Schwefelsäure beizufügen, sodaß eine Zersetzung eines geringen Teiles des Sulfits stattfindet unter Entwickelung von schwefliger Säure, die dann auf das Öl entfärbend einwirkt.

Jaques Giband und **Oluf Bang** in Hennebont, Morbihan, Frankreich: Verfahren zur Herstellung von Schwefelzinkfarben. D.R.P. 180718 vom 14. August 1904. (Patentbl. 1907, 28, 842.) — Schwefelzinkfarben, welche eine im Vergleich zu ihrem Gehalt an Schwefelzink große Deckkraft besitzen, werden dadurch erhalten, daß Schwefelzink oder Lithopone auf fertig gebildetem Calciumcarbonat oder Calciumsulfat oder Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat niedergeschlagen werden.

Miranda Malzac in Paris: Verfahren zum unmittelbaren Aufarbeiten von zinkcarbonathaltigen Erzen auf Farben. D.R.P. 182050 vom 15. Juli 1903. (Patentbl. 1907, 28, 1231.) — Bekanntlich hat man schon seit langem versucht, Bleiweiß wegen seiner Giftigkeit durch Zinkweiß als Anstrich- und Malfarbe zu ersetzen. Das vorliegende Verfahren ermöglicht nun ein Zinkweiß von guter Deckkraft und je nach der Art der Verwendung wechselnder Zusammensetzung im großen auf einfache Weise und unmittelbar aus zinkcarbonathaltigen oder auf Zinkcarbonat verarbeiteten Zinkerzen herzustellen. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Zinkerze mit der entsprechenden Menge gebrannten Kalkes erst fein vermahlen und dann durch eine wässerige ammoniakalische Lösung im Überschuß ausgezogen werden, worauf die wässerigen Auszüge erhitzt und die resultierenden Niederschläge isoliert werden. *A. Oelker.*

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Sitzung des Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes zu Berlin im Hotel Continental am 9. November 1907 9½ Uhr vormittags.

Den Vorsitz führt Herr Direktor Prof. Dr. C. Duisberg.

Anwesend sind die Herren:

C. Duisberg, F. Lüty } vom Verein deutscher Chemiker
Forster, Treumann } vom Verband selbständiger öffentlicher Chemiker
Beythien, Bömer } von der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker
Buchner, Will } von der Deutschen Chemischen Gesellschaft

Das Protokoll führt der Generalsekretär des Vereins deutscher Chemiker, Prof. Dr. Rassow.

Der Vorsitzende begrüßt die Vertreter der vier Vereine und besonders die zum ersten Mal anwesenden Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft, sowie die neu ernannten Vertreter der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Bezüglich der am 1. März beschlossenen Eingabe über die Vergebung chemischer Analysen auf dem Submissionswege ist ein Schreiben des Ministers für Handel und Gewerbe eingegangen, wonach ihm von einem derartigen Vorgehen der ihm unterstellten Behörden nichts bekannt ist. Das Ministerium der öffentlichen Arbeiten hat beim Vorsitzenden Rückfrage gehalten, welche der Direktionen Analysen auf dem Submissionswege ausgeschrieben habe, und sind diese dann namhaft gemacht worden.

Zur Tagesordnung:

Der von dem Vorsitzenden vorgelegte Entwurf für die Organisation und Geschäftsordnung des Ausschusses wird durchberaten, mit einigen redaktionellen Änderungen angenommen und sofort in Kraft gesetzt. Für den Fall des Eintritts weiterer Gesellschaften in den Ausschuß soll über die Reihenfolge des Vorsitzes dann erst besondere Beschlußfassung erfolgen.

Punkt 2.

Die Beschlüsse des Ausschusses vom 1. März betreffend Verbesserung der Gebührenordnung sind von allen vier Vereinen im Laufe des Sommers angenommen und dem Ausschuß zur Ausführung übertragen worden.

Der Ausschuß nimmt mit Freude davon Kenntnis, daß in dem Rundschreiben des preußischen Justizministers vom 11. Oktober 1907 auf die Mängel der gegenwärtigen Behandlung der Frage durch die Gerichte hingewiesen wird, und sieht in dem Vorgehen des Ministers einen Weg, jene Mängel abzustellen.

Der Vorsitzende verliest den Entwurf einer hierauf bezüglichen Eingabe, die an den Staatssekretär des Reichsjustizamtes und mit entsprechenden Abänderungen an die Justizbehörden der Bundesstaaten zu senden ist.

Punkt 3.

Die am 1. März 1907 beschlossene Rundfrage über die Anfangsgehälter der Chemiker ist vom Verein deutscher Chemiker in den Kreisen der chemischen Industrie und vom Verband selbständiger öffentlicher Chemiker bei den öffentlichen selbständigen Labo-

ratorien ins Werk gesetzt worden. Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat beschlossen, wegen der in Gang befindlichen Bewegung der Assistenten der Hochschullaboratorien für die Verbesserung ihres Gehaltes vorläufig von einer Rundfrage abzusehen. Die Freie Vereinigung teilt mit, daß die Resultate einer bereits vor dem Beschluß des Ausschusses vom 1. März in die Wege geleiteten Umfrage betreffend die Gehälter der Assistenten an den staatlichen und städtischen Laboratorien für Nahrungsmitteluntersuchungen von den Herren Prof. König und Dr. Juckenack zusammengestellt und im Buchhandel veröffentlicht worden sind.

Es wird beschlossen, die Ergebnisse der Rundfragen des Vereins deutscher Chemiker noch zu vervollständigen und die Resultate nach dem Schema, welches der vorläufigen Zusammenstellung des Vereins deutscher Chemiker zugrunde liegt, zu ordnen; sie sind, ebenso wie die in gleicher Weise geordneten Resultate der Umfrage der Freien Vereinigung bis spätestens zum 1. April dem Vorsitzenden des Ausschusses mitzuteilen, der sie bei den Mitgliedern in Umlauf setzen und einen Beschluß über die Veröffentlichung herbeiführen wird.

Punkt 4.

Der Beschluß der Sitzung vom 1. März betreffend eine Eingabe an das Reichsamt des Innern über die Neuregelung der Vorschriften für die Prüfung der Nahrungsmittelchemiker ist von der Freien Vereinigung beanstandet worden, weil das Nahrungsmittelchemikerexamen keine gemeinsame Angelegenheit des Chemikerstandes sei. Die Frage ist daher im Ausschuß nicht weiter zu behandeln.

Punkt 5.

Die Beschlüsse des Vereins deutscher Chemiker und die gleichlautenden des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie betreffend die Karenzfrage sind den Mitgliedern des Ausschusses bekanntgegeben worden.

Es wird beschlossen, die Angelegenheit im Ausschuß zu verhandeln, da hier ein gemeinsames Interesse aller Chemiker vorhanden ist.

Über den Wortlaut der Eingaben müssen indessen die Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft und der Freien Vereinigung vorerst mit den Vorständen ihrer Vereine ins Einvernehmen treten; der Verband öffentlicher Chemiker schließt sich den Beschlüssen des Vereins deutscher Chemiker ohne weiteres an.

Da die betreffende Frage voraussichtlich binnen Kurzem im Reichstag zur Verhandlung kommt, und somit Gefahr im Verzuge ist, soll der Verein deutscher Chemiker die vom Vorsitzenden verlesene Eingabe unverzüglich beim Reichstag und bei den in Betracht kommenden Behörden einbringen. Sobald die anderen Deligierten die Zustimmung ihrer Vorstände eingeholt haben, wird der Gesamtausschuß eine entsprechende Eingabe verfassen und gleichfalls den gesetzgebenden Behörden unterbreiten, vorausgesetzt, daß es dann noch erforderlich ist.

Punkt 6.

Der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker hat beantragt, daß auf die Beseitigung folgender Mißstände hingearbeitet werde:

a) Der Unterstellung der amtlichen Nahrungsmitteluntersuchungsanstalten unter die Aufsicht von Ärzten.
b) Der Leitung chemischer Untersuchungsanstalten durch Nichtchemiker.
c) Der Bearbeitung chemischer und die Chemiker betreffender Angelegenheiten in den Zentral- und Provinzialbehörden durch Nichtchemiker.

Nach eingehender Begründung dieser Beschwerden wird beschlossen, durch die einzelnen Vereine Material für diese Beschwerden zu sammeln und es der nächsten Sitzung des Ausschusses vorzulegen. Das Material, um dessen Beschaffung sich in erster Linie der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker bemühen wird, ist dem Vorsitzenden des Ausschusses bis spätestens zum 1. Februar mitzuteilen.

Schluß der Sitzung 1½ Uhr.

gez. Duisberg gez. Rassow.

Literatur.

Dr. Georg Baumert, Professor und Leiter des Universitäts-Laboratoriums für Nahrungsmittelchemie in Halle a. S., Dr. M. Dennstedt, Professor und Direktor des chemischen Staatslaboratoriums in Hamburg und Dr. F. Voigtländer, Assistent am chemischen Staatslaboratorium in Hamburg: Lehrbuch der gerichtlichen Chemie in 2 Bänden. Gänzlich umgearbeitete Auflage. I. Band: Der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen Stoffen in Leichenteilen, Harn, Nahrungs- und Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen, Wasser, Luft und Boden mit Berücksichtigung steueramtlicher Untersuchungen sowie der Vegetationsschädigung durch Rauch und dergl. Zum Gebrauch bei Vorlesungen und im Laborato-

rium bearbeitet von Dr. Georg Baumert. Gr. 8°, XVI und 490 Seiten. Mit 53 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1907. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis 12 M., geb. 13 M. — Der zuerst erschienene zweite Band dieses Werkes ist bereits früher in dieser Zeitschrift (1907, 13, 775) besprochen. In dem Vorworte des vorliegenden ersten Bandes weist der Verf. darauf hin, daß bei der großen Zahl und der Verschiedenartigkeit der bei der Untersuchung der im Titel genannten Gegenstände in Frage kommenden Substanzen es mitunter schwierig gewesen sei, „die Grenze zwischen der gerichtlichen Chemie und der mit ihr teilweise zusammenfallenden Nahrungsmittelchemie zu ziehen, da auch unschädliche Stoffe als täuschende Zusätze zu Lebensmitteln häufig den Gegenstand gerichtlich-chemischer Arbeiten bilden". Referent möchte glauben, daß der Verf. trotzdem in der Auswahl des Stoffes stellenweise wohl etwas zu weit gegangen ist, daß insbesondere z. B. der Nachweis von Beschädigungen der Vegetation durch Rauchgase wohl nicht in den Rahmen des Werkes hineinpaßt und auch wohl kaum jemals Gegenstand eines gerichtlichen d. h. hier doch strafrechtlichen Verfahrens sein wird. — In der Einleitung (8 Seiten) behandelt Verf. die Aufgaben der gerichtlichen Chemie, die Definition des Begriffes „Gift" etc.; dann folgt der „Allgemeine Teil" (41 Seiten), der in 3 Abschnitte zerfällt, von denen der erste allgemeine Regeln für gerichtlich-chemische Sachverständige (Abfassung der Gutachten, Gebührenrechnung, Disposition über das Untersuchungsmaterial, allgemeine Gesichtspunkte für die Vorprüfung, Isolierung und Identifizierung der Gifte etc.) enthält. Der zweite Abschnitt des allgemeinen Teiles behandelt die gerichtlich-chemische Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen — es werden die maßgebenden gesetzlichen Bestimmungen erörtert, die bei den verschiedenen Gegenständen in Frage kommen — und der dritte Abschnitt beschäftigt sich mit der Prüfung und Reinigung der hauptsächlichsten Reagenzien, Materialien und Gebrauchsgegenstände für toxikologisch-chemische Zwecke. Den Hauptteil des Werkes bildet der spezielle Teil; er zerfällt in 3 Abteilungen, von denen die erste die Ausmittelung anorganischer Gifte, die zweite die von organischen Giften betrifft, während in der dritten Abteilung ein Gang der „gerichtlich-chemischen Analyse auf Gift überhaupt" beschrieben ist. Ein Anhang (20 Seiten) enthält die wichtigsten gesetzlichen Bestimmungen für gerichtlich-chemische Sachverständige, ferner den chemischen Sachverständigen angehende Bestimmungen der einschlägigen Gesetze über gesundheitsschädliche Farben, blei- und zinkhaltige Gegenstände, den Feingehalt der Gold- und Silberwaren, die Schlachtvieh- und Fleischbeschau und die Süßstoffe, ferner die Anleitung für die Untersuchung von Trinkbranntweinen auf einen Gehalt an Denaturierungsmitteln, und die Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weißem oder gelbem Phosphor, sowie einige Nachträge. — Aus dieser Übersicht ist der reichhaltige Inhalt des Werkes ersichtlich. Die Bearbeitung der einzelnen Kapitel muß als eine sehr sorgfältige, übersichtliche und kritische bezeichnet werden; die Literatur ist bis auf die neueste Zeit berücksichtigt und, soweit nicht die einschlägigen Verfahren selbst beschrieben sind, finden sich die bezüglichen Hinweise auf die betreffende Literatur. Das Werk kann den Fachgenossen sehr empfohlen werden und zwar nicht nur denjenigen, welche sich mit der sogen. gerichtlichen Chemie d. h. der Ausmittelung von Giften beschäftigen, sondern jedem Nahrungsmittelchemiker, da gerade der Nachweis der Gifte sowie sonstiger Stoffe (Konservierungsmittel, Farbstoffe) in Nahrungsmitteln eine eingehende Behandlung seitens des Verf.'s erfahren hat. *A. Bömer.*

Dr. Julius Ephraim, Chemiker und Patentanwalt in Berlin: Deutsches Patentrecht für Chemiker. Bd. XXV der Monographieen über angewandte Elektrochemie. Gr. 8°, XXVIII und 608 Seiten. Halle a. S. 1907. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. Preis 15 M. — Das Buch gibt eine eingehende Systematik des deutschen Patentrechts. Es unterscheidet sich von den bisherigen Darstellungen des Patentrechts durch die stete Bezugnahme auf ein bestimmtes technisches Gebiet, nämlich die chemische Technik; für jeden ausgesprochenen Grundsatz wird ein typisches Beispiel aus der Erfahrung des Chemikers und Patentanwalts gegeben. Der Verfasser ermöglicht hierdurch nicht nur dem Außenstehenden einen klaren Einblick in die Praxis des Patentamts, sondern er erleichtert auch dem patentrechtlich Bewanderten die Anwendung des deutschen Patentrechts auf chemischem Gebiete. Der Verfasser billigt im allgemeinen das patentamtliche Verfahren und die Verbreitung des Buches dürfte dazu beitragen, manche bei den Beteiligten bestehenden Irrtümer über die patentamtliche Praxis zu berichtigen. Für die Leser dieser Zeitschrift hat wohl der Abschnitt 169 besonderes Interesse. Der Verfasser nimmt darin unter Anführung der in Betracht kommenden Literatur Stellung gegen die Patentierung von analytischen Verfahren. Die Abschnitte 180 bis 182 betreffen den Ausschluß der Erfindungen von Nahrungs- und Genußmitteln vom Patentschutz, sowie den Begriff der Nahrungs- und Genußmittel, während der Abschnitt 183 Erläuterungen zur Patentierung von Verfahren zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln enthält. *M.*

Gustav Hefter, Direktor der Aktiengesellschaft zur Fabrikation vegetabilischer Öle in Triest: Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle und Wachsarten des Pflanzen- und Tierreiches. Herausgegeben unter Mitwir-

kung von G. Lutz-Augsburg, O. Heller-Berlin, Felix Kaßler-Galatz und anderer Fachmänner. Erster Band: Gewinnung der Fette und Öle. Allgemeiner Teil. Gr. 8°, XVIII und 741 Seiten. Mit 346 Textfiguren und 10 Tafeln. Berlin 1906. Verlag von Julius Springer. Preis 20 M., geb. 22,50 M. — Dieses großzügig angelegte Werk soll in 4 Bänden die gesamte Technologie der Fette und Öle behandeln. Der vorliegende erste Band umfaßt den allgemeinen Teil der Gewinnung der Fette und Öle; der zweite Band soll in Form von Monographieen alle auch nur halbwegs technisch wichtigen oder eine spätere technische Bedeutung versprechenden Fette, Öle und Wachse abhandeln. Der dritte und vierte Band sollen den Fett verarbeitenden Industrien und zwar der letztere ausschließlich der Seifenfabrikation gewidmet sein. Auch hier soll die Behandlung des Stoffes in der Form von Monographieen erfolgen. — Der vorliegende erste Band umfaßt 8 Kapitel; von diesem behandelt Kapitel I Allgemeines, Vorkommen, Bildung und Zweck der natürlichen Öle, Fette und Wachse, Kapitel II die Bestandteile der Öle, Fette und Wachsarten, Kapitel III Chemismus, Eigenschaften und Verhalten der Fette, Öle und Wachse, Kapitel IV die Erzeugung und Weiterverarbeitung der Öle und Fette im Allgemeinen, Kapitel V die Gewinnung der vegetabilischen Öle und Fette, Kapitel VI die Gewinnung der animalischen Öle und Fette, Kapitel VII die Gewinnung der Wachsarten und Abfallfette und endlich Kapitel VIII die Reinigung der Öle, Fette und Wachsarten. — Das Werk soll in erster Linie ein Hand- und Nachschlagebuch für den in der Praxis stehenden Techniker sein; infolgedessen beschäftigt es sich sehr eingehend mit den in der Fettindustrie verwendeten Maschinen, die durch zahlreiche Abbildungen veranschaulicht sind. Durch seine streng methodische Stoffbehandlung ist es aber auch zum Studium der Fettindustrie für angehende Techniker sehr brauchbar gemacht. Der Inhalt der 3 ersten Kapitel kann in seiner präcisen Form geradezu als eine vorzügliche Einführung in das Studium der Fettchemie bezeichnet werden. Auch dem Nahrungsmittelchemiker kann das Werk dringend empfohlen werden; er bekommt dadurch einen Einblick in die Verschiedenartigkeit der Gewinnung der Fette und Öle, der ihm in seiner praktischen Tätigkeit von Nutzen sein wird; sehr häufig wird er das Werk als Nachschlagebuch über die verschiedensten Fragen der Technologie der Fette und Öle verwenden können. Die Analyse der Fette und Öle ist in dem Hefter'schen Werke nicht behandelt, einmal weil sie nicht in den Rahmen einer eigentlichen Technologie gehört, sodann aber auch weil, wie Verf. hervorhebt, über diesen Gegenstand bereits vorzügliche Werke vorhanden sind.

A. Bömer.

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht des Städtischen Untersuchungsamtes für Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände zu Bochum für das Rechnungsjahr 1905/06, erstattet von Wilh. Schulte, Stadtchemiker. Sonderabdruck aus dem Bericht des Magistrates der Stadt Bochum über die Verwaltung und den Stand der Gemeindeangelegenheiten für das Jahr 1905/6. 4°, 6 S. — Die Zahl der Untersuchungen betrug 3658, von denen 2512 von der Stadtpolizeiverwaltung, 824 von 8 Polizeiverwaltungen des Landkreises Bochum und 322 von sonstigen Behörden und Privaten veranlaßt waren. Es wurden u. a. untersucht: 63 Marmeladen, 17 Dörrobst, 4 Bier, 5 Spirituosen, 323 Butter, 74 Fleisch, 102 Fruchtsäfte, 80 Gewürze, 6 Limonaden, 44 Honig, 21 Käse, 36 Kaffee, 6 Kunstspeisefett, 112 Margarine, 634 Milch, 20 Reis, 55 Schmalz, 40 Schokolade, 20 Wein, 1126 Wurst, 46 Graupen, 23 Trinkwasser usw. — Marmeladen: Apfelgelee war mit Stärkesirup bis über 70% und Teerfarbe versetzt. — Butter: Enthielt Margarine bis 34 und Wasser bis 40%. — Müllereierzeugnisse: Reis enthielt bis 3,6% Talkum. — Fruchtsäfte: Ein Waldmeistersirup enthielt 0,046% Saccharin und grüne Teerfarbe.

C. Mai.

Bericht über die Tätigkeit des Öffentlichen chemischen Untersuchungsamtes für den Stadt- und Landkreis Recklinghausen für das Jahr 1906 von Dr. K. Baumann. 8°, 12 S. — Es gelangten 1585 Gegenstände zur Untersuchung. Von 1081 Proben Lebensmittel waren 145 = 13,4% zu beanstanden. Es wurden u. a. untersucht: 180 Fleisch- und Wurstwaren (36 beanstandet), 282 Milch (10), 173 Butter (40), 22 Margarine (2), 4 Kunstspeisefett (4), 26 Schweineschmalz, 8 Öle, 23 Mehl, Back- und Teigwaren, 29 Gewürze (1), 48 Fruchtsäfte und Gelees (8), 27 Honig (1), 110 Wasser, 19 Obst (8), 27 Wein (2), 70 alkoholfreie Getränke (29), 2 Gebrauchsgegenstände usw. — Fleisch: Ein Hackfleisch enthielt Natriumsulfit. — Butter: 2 Proben enthielten Margarine; zweimal betrug der Wassergehalt 30% und darüber. Fruchtsäfte: Garantiert reiner Citronensaft erwies sich als gelbgefärbte Lösung von Citronensäure und Zucker. — Marmeladen: Holländisches Obstkraut war mit 30% Stärkesirup verfälscht. — Honig: Ein mit Teerfarbstoff gefärbtes Gemisch aus Honig und Invertzucker wurde als Bienenhonig verkauft. — Wein: 2 sogen. polnische Weine waren aus Kirschsaft, Zucker, Alkohol, Citronensäure, Teerfarbe, Salicylsäure und Gewürzen hergestellt. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Laboratoriums und Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart im Jahre 1906. Erstattet von Dr. Bujard. — Im Berichtsjahre

wurden 7079 Untersuchungen ausgeführt, von denen 200 von Privaten, 73 durch eigene Erhebung, 179 von Gerichten usw., die übrigen von städtischen Behörden veranlaßt waren und wovon 3383 auf Lebensmittel, 492 Gebrauchsgegenstände, 32 Geheimmittel, 44 forensische, 169 technische, 1161 hygienische und bakteriologische Gegenstände, 171 Wasser usw. entfielen. — Es wurden u. a. untersucht: 2465 Milch, 150 Butter, 10 Käse, 17 Schweinefett, 39 Margarine, 16 Öle, 2 Fleisch, 37 Wurst, 151 Mehl und Brot, 39 Zuckerbäckereien, 5 Pilze, 16 Trockeneier, 23 Honig, 12 Kaffee und Ersatzmittel, 30 Kakaowaren, 82 Gewürze, 56 Essig, 25 Dörrobst, Gemüsekonserven usw., 64 Wein, 29 Spirituosen, 34 Bier, 5 Fruchtsäfte, 61 Limonaden usw. — Milch: Die Fälschungen haben abgenommen. — Butter: Einige Proben enthielten 80—85 % Margarine. — Trockeneipulver: 2 Proben enthielten Stärke, Zucker, Teerfarbe und Borsäure. — Gebrauchsgegenstände: Abziehbilder waren stark bleihaltig. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des Chemisch-technischen Laboratoriums und städtischen Untersuchungsamtes Heilbronn im Jahre 1906. Von Dr. G. Benz. 8°, 15 S. — Die Gesamtzahl der Untersuchungen betrug 4861, wovon 2553 auf Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände entfielen. Die Zahl der Beanstandungen ist bei Brot und Gewürzen zurückgegangen, bei Milch und Butter stark gestiegen. Es wurden u. a. untersucht: 1338 Milch, 72 Butter, 33 Margarine und Kunstspeisefett, 79 Schweinefett, 10 Speiseöle, 31 Käse, 76 Fleisch- und Wurstwaren, 103 Konditor- und Spezereiwaren, 93 Gewürze, 36 Bier, 40 Wein, 70 Essig, 3 Hefe, 29 Obst, Gemüse usw., 24 Mehl und Brot, 42 Wasser, 53 Gebrauchsgegenstände, 80 technische Gegenstände usw. — Milch: 70 % der Beanstandungen entfallen auf Wässerung, 22 % auf Mängel in hygienischer Hinsicht. — Müllereierzeugnisse: Die untersuchten Graupen enthielten 0,05—0,88 % Talkum. — Kaffee: Eine Probe war stark karamelisiert und mit Mineralfett überzogen. — Gebrauchsgegenstände: Die untersuchten Abziehbilder enthielten 0,64 - 3,26 % Blei, entsprechend 0,06—0,31 g auf 1000 qcm. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des Öffentlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes für das Fürstentum Schwarzburg-Sondershausen während des Geschäftsjahres 1906/7. Erstattet vom Vorstand des Untersuchungsamtes, Med.-Assessor Dr. **B. Wagner**. 8°, 26 S. — In der Zeit vom 1. April 1906 bis 31. März 1907 wurden 4846 Untersuchungen ausgeführt, von denen 2710 auf Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände, 135 hygienische und physiologisch-chemische, 1982 agrikulturchemische und technische und 19 auf forensische Gegenstände entfallen. Von den 2710 Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen waren 775 = 28,6 % zu beanstanden. Es wurden u. a. untersucht: 45 Fleisch (4 beanstandet), 131 Wurst (9), 190 Milch (29), 6 Rahm (1), 26 Käse (8), 41 Butter (3), 33 Margarine (1), 17 Schweinefett (7), 14 Öle (1), 321 Müllereierzeugnisse, Back- und Teigwaren (181), 85 Zuckerwaren (23), 14 Honig (1), 21 Fruchtsäfte, Marmeladen etc. (5), 58 Limonaden (13), 5 alkoholfreie Getränke (2), 99 Gemüse, Obst, Dauerwaren (30), 111 Bier (20), 33 Wein (3), 145 Spirituosen (9), 147 Essig (42), 295 Gewürze (108), 34 Kaffee (3), 99 Kakaowaren (10), 5 Tee (1), 17 Tabak (3), 277 Wasser (79), 86 Eß-, Trink- und Kochgeschirre (27), 3 Spielwaren (2), 34 Farben (26) usw. — Butter: Eine Landbutter enthielt nur 69 % Fett. — Marmeladen: 5 Proben enthielten bis 70 % Stärkesirup und teilweise auch Salicylsäure. — Alkoholfreie Getränke: 2 Proben enthielten mehr als 0,5 % Alkohol. — Gewürze: Macis bestand mehrmals aus gemahlener Muskatnuß oder enthielt Mais- oder Paniermehl. Weißer Pfeffer war mit Talkum stark glasiert. — Gebrauchsgegenstände: Abziehbilder waren stark bleihaltig. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Colmar i. E. für die Rechnungsjahre 1904, 1905 und 1906. Erstattet von Prof. Dr. **P. Kulisch**, Direktor der Versuchsstation. 8°, 98 S. — In den Laboratorien der Versuchsstation wurden in den 3 Jahren der Berichtszeit 5829, 5350, 5208 Gegenstände bearbeitet; davon waren u. a. 2431, 2374, 2574 landwirtschaftliche Honoraranalysen, 1295, 1004, 1353 landwirtschaftliche Untersuchungen zu sonstigen Zwecken, 1155, 1323, 715 Wein, 190, 169, 162 sonstige Lebensmittel, 565, 236, 203 technische und Gebrauchsgegenstände. Reinhefenkulturen wurden 193, 244, 201 abgegeben. Von den Weinen, von denen 355, 538, 325 im Auftrage von Gerichten und der Weinkontrolle untersucht wurden, waren 356, 521, 410 Weißwein, 178, 252, 63 Rotwein, 24, 5, 4 Obstwein, 11, 26, 9 Schaum-, Medizinal- und Nachwein, 586, 517, 229 ausländische Traubenmaischen. Beanstandet wurden 1, 5, 9 wegen Überstreckung, 30, 54, 28 wegen Unterschreitung der Grenzzahlen, 66, 42, — Rotwein wegen zu hohen Schwefelsäuregehaltes, 11, —, — wegen Fluorzusatzes, —, 30, 47 wegen Verwendung von Bukettstoffen, 1, 7, 12 wegen sonstiger Chemikalienverwendung, 10, 7, — wegen Verdorbenseins, —, 16, — wegen Wasserzusatzes. — Der Bericht enthält zahlreiche Angaben über die wissenschaftliche und sonstige Tätigkeit der Versuchsstation. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des Milchwirtschaftlichen Instituts zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1906 bis 1. April 1907. Von Prof. Dr. **J. Klein**, Direktor des Instituts. Gr. 8°, 20 S. — Von den untersuchten 19424 Proben waren 18128 Vollmilch, 709 Magermilch, 332 Buttermilch, 6 homogenisierte Milch, 216 Rahm, 13 Butter und 20 Lab. Von 71 auf Ver-

fälschung untersuchten Milchproben waren 14 gewässert. 89,7 % der Magermilchproben hatten einen Fettgehalt bis 0,2 %. — Der Bericht enthält Angaben über die Lehr- und sonstige Tätigkeit, sowie über die Betriebstätigkeit der Institutsmolkerei. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des Milchwirtschaftlichen Instituts Hameln, Institut der Landwirtschaftskammer für die Provinz Hannover, im Jahr 1906. Von Prof. Dr. P. Vieth. Hameln 1907. Gr. 8°, 39 S. — Die Gesamtzahl der ausgeführten Untersuchungen beträgt etwa 36000; gegen Bezahlung wurden untersucht: 1108 Vollmilch, 23 Rahm, 190 Magermilch, 6 Butter, 3 Buttermilch, 1 eingedickte Milch, 8 Lab, 2 Schwefelsäure, 2 Amylalkohol, 5 Wasser, 2 Butyrometer. Der durchschnittliche Fettgehalt der Milch war 3,398 %. Der Fettgehalt der gemischten Magermilch schwankte in 102 Proben von 0,05—0,2 % und betrug im Durchschnitt 0,116 %. Der durchschnittliche Fettgehalt von 613 Proben Buttermilch war 0,619 %. — Der Bericht enthält ferner Mitteilungen über die Lehr-, wissenschaftliche und sonstige Tätigkeit des Instituts, auf deren Einzelheiten hingewiesen sei. *C. Mai.*

Jahresbericht der Milchwirtschaftlichen Zentralstelle für Mecklenburg-Schwerin zu Güstrow für das Jahr 1906. 8°, 42 S. — In dem unter Leitung von Dr. A. **Hesse** stehenden Laboratorium der Milchwirtschaftlichen Zentralstelle wurden im Berichtsjahre untersucht: 37206 Milch, 4228 Rahm, 16 Butter, 3 Schwefelsäure, 1 Amylalkohol, 4 Wasser. Der Bericht enthält Mitteilungen über die wissenschaftliche und sonstige Tätigkeit der Anstalt, auf deren Einzelheiten zu verweisen ist. *C. Mai.*

Bericht der Großh. Badischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augustenberg über ihre Tätigkeit im Jahre 1906, an das Großherzogliche Ministerium des Innern erstattet vom Vorstande Prof. Dr. J. Behrens. Karlsruhe 1907. 8°, 83 S. — Die Zahl der Untersuchungen betrug 4906, die sich verteilen auf 2685 Dünger, 321 Futtermittel, 806 Saatwaren, 386 Wein und Most, 457 Feldfrüchte, 201 Milch und Molkereierzeugnisse, 18 Boden und 39 Verschiedenes. — Wein: Von 56 bei der amtlichen Kellerkontrolle entnommenen Proben waren 43 und von 32 im Auftrage von Gerichten untersuchten Proben waren 13 zu beanstanden, und zwar 16 als Trester- und Hefenwein, 22 wegen Überstreckung, 4 wegen Färbung mit Anilinfarben, 1 wegen Essigstiches. — Für Zwecke der amtlichen Weinstatistik wurden 199 Moste und 52 Wein des Jahrganges 1905 untersucht. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit der K.-k. landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation und der mit ihr vereinigten K.-k. landwirtschaftlich-bakteriologischen und Pflanzenschutzstation in Wien im Jahre 1906. Herausgegeben von H.-R. Dr. F. W. **Dafert**, Direktor der K.-k. landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation und Dr. Karl **Kornauth**, Vorsteher der K.-k. landwirtschaftlich-bakteriologischen und Pflanzenschutzstation. (Sonderabdruck aus der Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich 1907, 106—229.) — Die Gesamtzahl der von der landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation ausgeführten Untersuchungen beträgt 47459, wovon 42047 auf Landwirtschaft, 5180 auf landwirtschaftliche und chemisch-technische Gewerbe und 232 auf Textilien entfallen. — In der von M. Ripper geleiteten Abteilung 3, „Molkerei und Fütterung", wurden u. a. 30186 Milch, 78 Butter und 717 Futtermittel untersucht. Von den 1097 auf Verfälschung untersuchten Milchproben waren 89 gewässert und 5 entrahmt. Ein Rahm enthielt Formalin. — Die unter Leitung von Dr. B. Haas stehende Abteilung 4 „Weinbau, Kellerwirtschaft usw." erledigte die Untersuchung von 1563 Proben; davon waren u. a. 847 Weißwein, 236 Rotwein, 20 Schillerwein, 149 Süßwein, 27 Wermutwein, 8 Schaumwein, 14 Most, 10 Obstwein, 29 Fruchtsäfte, 2 Bier, 51 Spirituosen, 34 Essig, 10 Konserven, 33 Extrakte und Essenzen, 12 Materialien zur Kellerwirtschaft usw. — In der landwirtschaftlich-bakteriologischen und Pflanzenschutzstation, Vorsteher Dr. K. Kornauth, wurden 1348 Proben untersucht, darunter u. a. 57 Wasser, 4 Milch, 68 Lebensmittel, 73 Genußmittel usw. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit der lanw. chem. Landes-Versuchs- und Samen-Kontrollstation in Graz für das Jahr 1906. Von Dr. Ed. Hotter, Direktor. Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich" 1907, 340—350. — Die Zahl der untersuchten Gegenstände betrug 759, wovon 555 auf die landw.-chem. Abteilung und 204 auf die Samenkontrollstation entfielen. — Von Lebensmitteln wurden untersucht: 156 Wein, 3 Most, 7 Obstwein, 39 Wasser, 2 Mineralwasser, 2 Branntwein, 4 Essig, 2 Himbeersaft, 11 Mehl, 44 Milch, 1 Hefe. — Milch: Von 39 als verdächtig bezeichneten Proben waren 8 gewässert. — Fruchtsäfte: 2 Himbeersäfte waren anscheinend unter Verwendung von Invertzucker hergestellt. *C. Mai.*

Schluß der Redaktion am 5. Dezember 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Professor Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Autoren-Register.

A.

B.

C.

D.

H.

I (J).

K.

L.

M.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Sach-Register.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

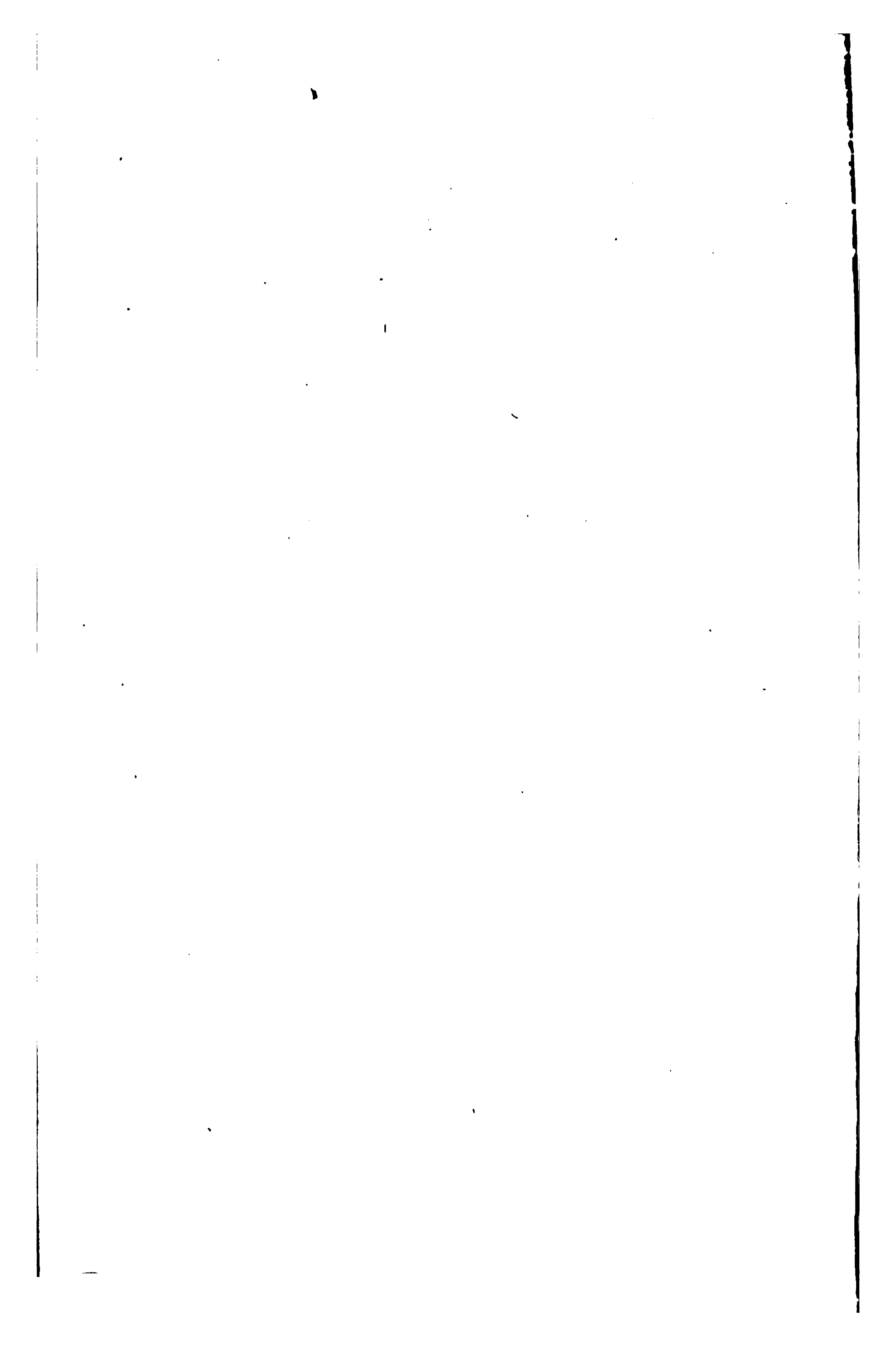
U.

V.

W.

Druck der Kgl. Universitätsdruckerei von H. Stürtz in Würzburg.






U. HOLZER
BINDER
BOSTON, MASS.